

**Darstellung und Untersuchung
von
Silacyclohexadienen**

**Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum**

**vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Rolf Löwer
aus Leverkusen**

Bochum 1976

Darstellung und Untersuchung
von
Silacyclohexadienen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum



vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Rolf Löwer
aus Leverkusen

Bochum 1976



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
September 1973 bis Februar 1976 am
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der
Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer
Herrn Prof. Dr. H.C. Marsmann

danke ich sehr herzlich für viele Anregungen
und wertvolle Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas

bin ich für die ständige Unterstützung
meiner Arbeit zu Dank verpflichtet.

Referent: Professor Dr. mult. A. Haas

Korreferent: Professor Dr. H. Specker

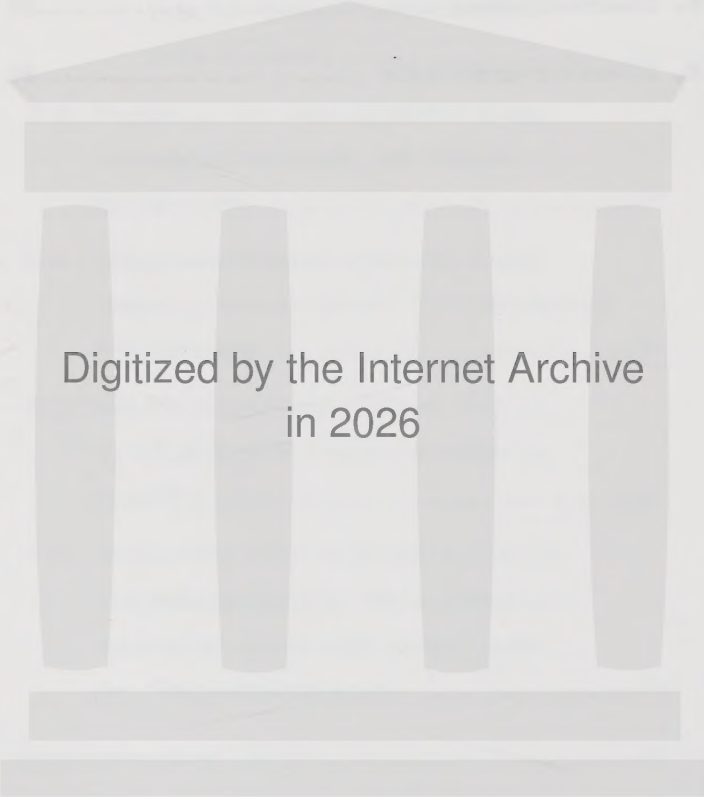
Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 1976

INHALTSVERZEICHNIS

A. Einleitung	1
B. Problemstellung	4
C. Versuchsergebnisse und Folgerungen	5
C.1. Gesättigte Ringsysteme mit einem Siliciumatom	5
C.1.1. Darstellung von Silacyclohexan mit verschiedenen Substituenten am Siliciumatom	8
C.1.2. Chlorierung und Bromierung des Silacyclohexansystems mit Sulfuryl- chlorid bzw. N-Bromsuccinimid	12
C.1.3. Versuch einer Isolierung der ver- schiedenen Produkte	15
C.1.4. Pyrolyse des chlorierten Sila- cyclohexangemisches	18
C.1.5. Versuch eines Ringschlusses durch Reaktion von Dialkylsilanen mit 1,4-Dienen	20
C.2. Ungesättigte Ringsysteme mit einem Siliciumatom	22

C.2.1. Darstellung und Reaktionen von verschiedenen 1,4-Diinen mit Dialkylsilanen	24
C.2.2. Darstellung von 1,1-Dimethyl- 2,3,4,5-tetraphenylsilacyclo- hexa-2,4-dien	29
C.3. Vergleich der verschiedenen Ring- schlußmöglichkeiten und Schluß- folgerungen	31
C.4. Ringerweiterungsreaktionen durch Reaktion von Silylenen mit geeigneten Ringsystemen	34
C.5. Versuch einer Darstellung von 1,1-Dimethyl-4-diazo-1-silacyclo- hexa-2,5-dien	40
C.6. Diskussion über eventuelle Isolie- rungsmöglichkeiten von Silabenzol- derivaten unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse	43
D. Experimenteller Teil	45
D.1. Apparative Hilfsmittel und Aus- gangsverbindungen	45

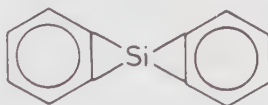
D.1.1. Apparative Hilfsmittel	45
D.1.2. Ausgangsverbindungen	48
D.2. Beschreibung der Versuche	53
E. Zusammenfassung	83
F. Literaturverzeichnis	86



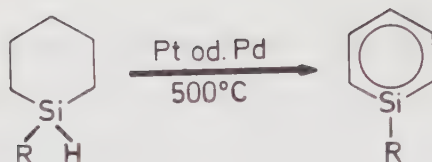
Digitized by the Internet Archive
in 2026

A. EINLEITUNG

Die Chemie der cyclischen Organosiliciumverbindungen entstand erst vor sechzig Jahren und gehört damit zu den relativ jungen Gebieten der elementorganischen Chemie. Zwar behauptete Hart 1887 1,1-Dichlorsilacyclobutan und "o-Diphenylsilan" durch eine Kondensation mit Natrium aus Organohalogenen und Siliciumtetrachlorid gewonnen zu haben¹⁾,

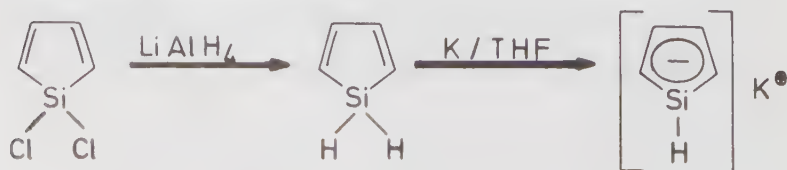


diese Arbeiten wurden jedoch 1926 von Widdowson widerlegt²⁾. Er stellte fest, daß es sich bei diesen Produkten um Mischungen verschiedener nichtcyclischer Siliciumverbindungen handelte. Somit war die erste authentische cyclische Siliciumverbindung das von Bygden bzw. Gruttner und Wiernik im Jahre 1915 dargestellte 1,1-Dichlorsilacyclohexan und seine Dimethyl- und Diäthylderivate^{3,4)}. Erst 1954 wurde diese Chemie von West wieder aufgegriffen und von da an stetig ausgebaut. Er versuchte als erster durch katalytische Dehydrierung von Silacyclohexan bzw. 1-Methylsilacyclohexan Silabenzol zu erhalten⁵⁾.

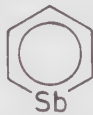


Bei diesen Reaktionsbedingungen gewann er jedoch sein Ausgangsprodukt quantitativ zurück, während bei höheren Temperaturen Zersetzung zu Wasserstoff und verschiedenen Olefinen erfolgte. Chrom-Aluminium-Verbindungen als Katalysator oxidierten die eingesetzten Silacyclohexane sehr schnell zu Siloxanen.

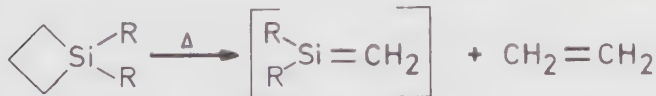
Die Synthese einer (p-p) π -Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Elementen der dritten bis sechsten Periode reizte seit dieser Zeit eine Vielzahl von Chemikern. Da es aber noch keine geeigneten Nachweismethoden für solche Systeme gab, wurden häufig falsche Ergebnisse veröffentlicht. Ein gutes Beispiel dafür sind die Arbeiten von Benkeser et al.^{6,7}). 1961 hatte er, ausgehend von 1,1-Dichlorsilacyclopentadien, die Synthese von Silacyclopentadienylkalium beschrieben, das nach der Regel von Hückel den aromatischen Verbindungen zuzuordnen wäre.



1964 mußte er jedoch sämtliche Ergebnisse revidieren, da er nun durch genauere Untersuchungsmethoden, in der Hauptsache ^1H -NMR-Spektroskopie, in der Lage war, die tatsächliche Struktur der entstandenen Verbindungen festzustellen^{8,9)}. Auftrieb bekam diese Chemie eigentlich erst 1971 durch die Arbeiten von Ashe, der in der Lage war, sämtliche Homologe des Pyridins zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren¹⁰⁻¹⁶⁾.



Bis heute ist es aber noch nicht gelungen Homologe des Benzols bzw. Derivate dieser Verbindungen darzustellen. Eine (p-p) _{π} -Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindung konnte allerdings bei tiefen Temperaturen in der Matrix nachgewiesen und durch Abfangreaktionen bestätigt werden¹⁷⁻³³⁾. So wird die Pyrolyse von Silacyclobutan folgendermaßen gedeutet:



B. PROBLEMSTELLUNG

Silacyclohexadien, das als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Silabenzol geeignet erscheint, konnte bisher nur in geringen Ausbeuten erhalten werden³⁴⁾. Deshalb war es notwendig neue Synthesewege für dieses Produkt zu suchen, die ein Arbeiten im präparativen Maßstab ermöglichten.

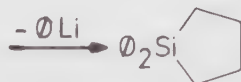
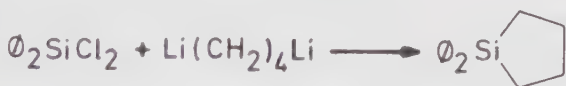
Ferner sollte versucht werden, durch geeignete Eliminierungsreaktionen zum Silabenzol oder Derivaten dieser Verbindung zu gelangen.

Als Hilfsmittel zur Charakterisierung dieser Substanzen sollte unter anderem auch die ^{29}Si -FT-NMR-Spektroskopie herangezogen werden, die eine Identifizierung dieser Produkte auf Grund der charakteristischen chemischen Verschiebung sehr erleichtert. Die Änderung der Hybridisierung am Siliciumatom von sp^3 nach sp^2 , die beim Übergang vom Silacyclohexadien zum Silabenzol erfolgt, sollte sich in einer großen positiven Verschiebung (gleich niedrigem Feld) des Resonanzsignals bemerkbar machen.

C. VERSUCHSERGEBNISSE UND FOLGERUNGEN

C.1. Gesättigte Ringsysteme mit einem Siliciumatom

Für die Darstellung von gesättigten Ringsystemen mit einem Siliciumatom eignen sich grundsätzlich alle Verfahren, die überhaupt für das Knüpfen einer Silicium-Kohlenstoff-Bindung Bedeutung haben. Der Ringschluß wird meistens durch die Menge an eingesetztem Lösungsmittel gesteuert, wenn er nicht, wie im Falle der entsprechenden Lithiumverbindungen, von vornherein bevorzugt ist^{35,36}).

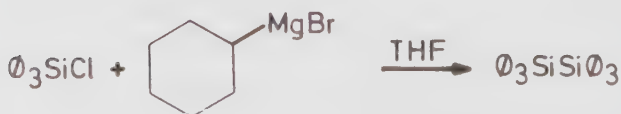
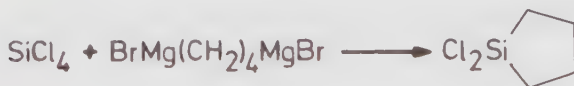


Eine der ältesten Methoden Organosiliciumverbindungen darzustellen, ist die Umsetzung einer organischen Halogenverbindung mit Siliciumhalogeniden in Gegenwart von Natrium (analog zur Wurtz-Fittig-Reaktion). Ringschlüsse lassen sich jedoch nur dann in guten

Ausbeuten erzielen, wenn das System durch große organische Reste stabilisiert wird³⁷⁾.

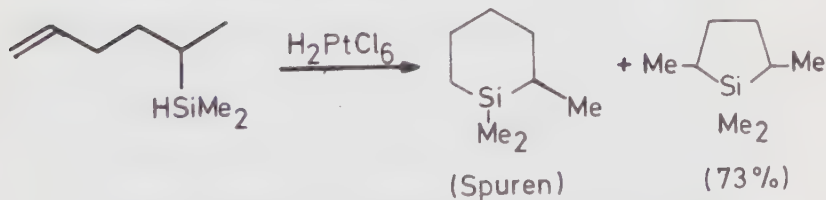
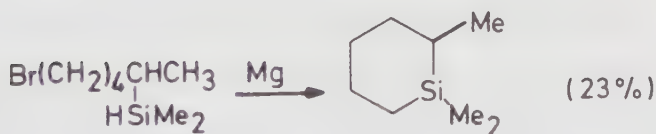
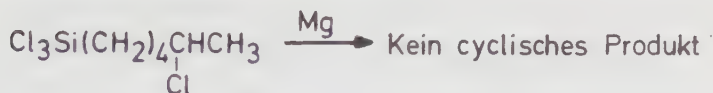


Die am häufigsten benutzte Methode zur Knüpfung von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen ist die Grignard-Synthese, da sie die größte Vielfalt von allen Reaktionen zeigt. Mit ihr ist es möglich, Halogen- und Alkoxy-silane mit den verschiedensten organischen Gruppen umzusetzen; eine Einschränkung ist nur durch sterische Effekte gegeben^{5,38)}.



Ein besonderer Fall ist die Darstellung von Silacyclohexan, die nur über die Grignard-Synthese im präparativen Maßstab möglich ist; es sei denn, das System

ist durch eine Vielzahl von Phenylgruppen stabilisiert.
In allen anderen Fällen (d.h. ohne Grignardreaktion)
macht sich ein starker Effekt der Ringgröße bemerkbar³⁹⁾.

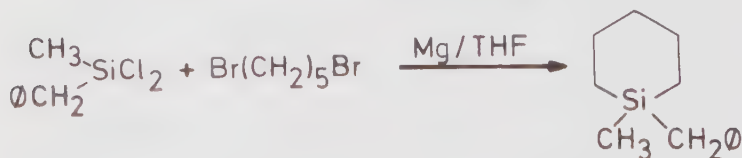


Me=CH₃

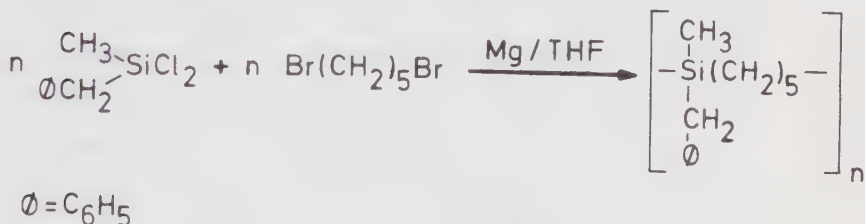
C.1.1. Darstellung von Silacyclohexan mit verschiedenen Substituenten am Siliciumatom

Ausgehend vom Silacyclohexan wurde versucht durch Halogenierung und anschließende Dehydrohalogenierung zum Silacyclohexen oder Silacyclohexadien zu gelangen. Durch die Wahl geeigneter Abgangsgruppen sollte, wenn möglich, eine Aromatisierung erreicht werden. Dieser Reaktionsweg schien zumindest hinsichtlich der Ausgangsverbindungen und der zu erzielenden Ausbeuten erfolgversprechend zu sein. Die Darstellungen des 1,1-Dichlor- und des 1,1-Dimethylsilacyclohexans waren die ersten Ringschlußreaktionen in der organischen Chemie des Siliciums überhaupt und ließen so keine Schwierigkeiten erwarten^{3,4)}. Die Synthesen von 1-Methyl-1-chlorsilacyclohexan und des unsubstituierten Ringes waren ebenfalls seit 1954 bekannt⁵⁾.

So wurde als erstes versucht, durch Ringschluß von Benzylmethyldichlorsilan und 1,5-Dibrompentan, das entsprechende Silacyclohexan zu isolieren.



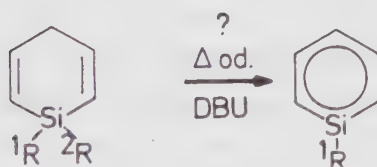
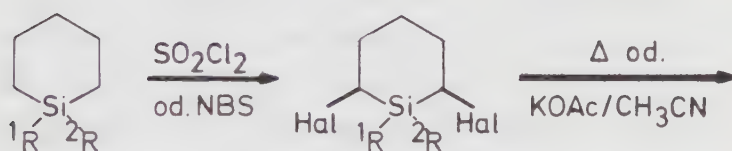
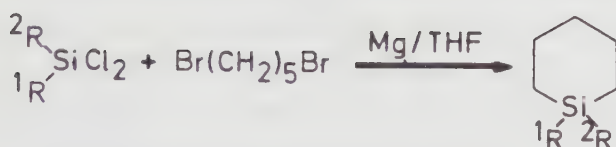
Benzylmethyldichlorsilan wurde durch die Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid mit Methyltrichlorsilan erhalten. Obwohl bei obiger Synthese die Reaktionszeiten von vier bis achtundvierzig Stunden variiert und ebenfalls verschiedene Konzentrationen (von 0,3 bis 0,1 Mol Substanz pro Liter Lösungsmittel) vorgegeben wurden, konnte weder ein Ringschluß noch eine Reaktion gemäß



erzielt werden. West hatte festgestellt, daß die Ausbeute an cyclischen Produkten um so geringer ausfällt, je weniger Chlor das Siliciumatom enthält⁵⁾. Er nahm damals an, daß durch eine steigende Anzahl von Chloratomen das elektrostatische Feld am Siliciumatom vergrößert wird. Dieses Ergebnis konnte einer eingehenden Prüfung jedoch nicht standhalten. Die Ausbeute an cyclischem Produkt ist bei der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid bzw. Dimethyldichlorsilan mit 1,5-Dibrompentan praktisch identisch. Im ersten Fall liegt sie über mehrere Versuche gemittelt bei 69%, im zweiten Fall bei 70%. Es konnte

gezeigt werden, daß die Ausbeute nur schwach absinkt, wenn Gruppen eingeführt werden, die den Polaritätsunterschied zwischen Silicium und Chlor verringern. Der wesentliche Faktor ist in der sterischen Hinderung zu sehen; je größer und sperriger die Substituenten am Silicium werden, desto geringer ist die Ausbeute an cyclischen Produkten. Das führt schließlich dazu, daß bei der Umsetzung von Benzylmethyldichlorsilan mit 1,5-Dibrompentan die Chloratome am Silicium durch die Einführung des Benzylrestes so weit in ihrer Reaktionsfähigkeit beeinflußt werden, daß überhaupt keine Umsetzung mehr stattfindet. Die Einführung von sperrigen Gruppen konnte also erst nach vollendetem Ringschluß durchgeführt werden.

Die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid oder Methyltrichlorsilan mit 1,5-Dibrompentan liefert in guten Ausbeuten die entsprechenden Silacyclohexansysteme. Anschließend konnte die Benzylgruppe leicht über eine Grignardreaktion in 35-45%iger Ausbeute eingeführt werden. Unsubstituiertes Silacyclohexan erhält man durch Reduktion der Chlorverbindung mit Lithiumaluminiumhydrid in 85%iger Ausbeute. Ausgehend von diesen Systemen wurde nun versucht durch Halogenierung und anschließende Dehydrohalogenierung über Silacyclohexadien zum Silabenzol zu gelangen.



$1R=2R=H, Cl, CH_3$

$1R=CH_3 \quad 2R=Cl$

$1R=CH_3 \quad 2R=BenzyI$

NBS = N-Bromsuccinimid

DBU = 1,8-Diazabicyclo (5,4,0)undec-7-en

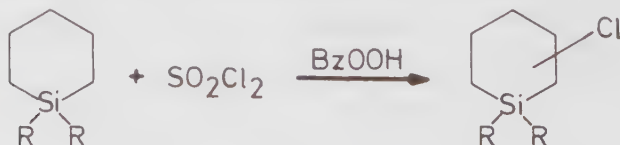
Ac = CH_3CO

Hal = Cl, Br

C.1.2. Chlorierung und Bromierung des Silacyclohexan-
systems mit Sulfurylchlorid bzw. N-Bromsuccin-
imid

Die Chlorierung von Silicium-benachbarten Alkylgruppen ist eine typische Radikalreaktion und wird gewöhnlich direkt mit Chlor unter UV-Bestrahlung oder in der Gegenwart von Azo-bis-isobutyronitril durchgeführt. Eine weitere Methode ist die Chlorierung mittels Sulfurylchlorid unter Beteiligung von Benzoylperoxid als Radikalbildner. Im Vergleich mit Kohlenstoffverbindungen neigen Organosiliciumverbindungen mehr zu einer erschöpfenden Chlorierung der Alkylgruppen. Diese Tendenz wird immer stärker, je größer die Chlorsubstitution am Siliciumatom selbst ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt jedoch um einen noch größeren Betrag ab. So konnte z.B. festgestellt werden, daß bei der vollständigen Chlorierung von Dimethyl- bzw. Trimethylchlorsilan die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor neun absinkt⁴⁰⁾.

Für die Chlorierung von Ringsystemen eignet sich das System Sulfurylchlorid/Benzoylperoxid besser, da die Gefahr, daß direkt ans Silicium gebundene Methylgruppen chloriert werden, sehr gering ist.



BzOOH = Benzoylperoxid

Dies läßt sich nur erreichen, wenn man in einem hochsiedenden Lösungsmittel, wie z.B. Chlorbenzol, arbeitet. Die Ausbeuten der verschiedenen Verfahren sind praktisch gleich; sie liegen je nach Reaktionszeit zwischen 70% und 100%. Das Hauptproblem bei obigen Reaktionen ist allerdings, eine gezielte Synthese durchzuführen. Durch die Variation der Sulfurylchlorid-Konzentration läßt sich die Umsetzung in gewissen Grenzen kontrollieren.

Die 1:1-Chlorierung von 1,1-Dichlorsilacyclohexan mit Sulfurylchlorid/Benzoylperoxid, die ohne Lösungsmittel durchgeführt wurde, läuft bei einer Ölbadtemperatur von 70°C ab. Dabei wird die Siliciumverbindung vorgelegt, getrocknetes Benzoylperoxid in ihr gelöst, und das Sulfurylchlorid in Reinsubstanz zutropft. Der Reaktionsablauf ist deutlich an den entstehenden Gasen (Schwefeldioxid, Chlorwasserstoff) zu erkennen. Spezifisch läuft die Umsetzung jedoch nicht ab. Man erhält zwar im wesentlichen nur monosubstituiertes Produkt, alle nur möglichen Isomere sind aber, wenn auch in verschiedenen Konzentrationen, in dem Substanzgemisch enthalten.

Wird die Sulfurylchloridmenge verdoppelt, erfolgt Umsetzung zum dichlorierten Produkt. Dabei wäre es jedoch wünschenswert, möglichst das α, α' -Isomere zu erhalten, da bei diesem die nachfolgende Abspaltung

von Chlorwasserstoff begünstigt ist. Im Falle des β -Isomeren erhält man, gleichgültig ob man Chlorwasserstoff pyrolytisch oder mittels 1,8-Diazabicyclo [5,4,0] undec-7-en abspaltet, immer eine Ringöffnung. In der Siliciumchemie spricht man vom sogenannten β -Effekt^{41,42}; obwohl dieser Effekt immer beobachtet wird, gibt es bis heute keine eingehende Untersuchung über den genauen Reaktionsmechanismus.

α, α' -Isomeres ist bei der Dichlorierung nur in sehr schlechten Ausbeuten zu erhalten. Mehr als 80% ist ein Gemisch von 2,2-, 3,3- und 4,4-Isomeren, die eine gezielte Abspaltung von Chlorwasserstoff nicht erwarten lassen. Das zuerst chlorierte Kohlenstoffatom wird durch die Einführung einer stark elektronegativen Gruppe für den Angriff eines zweiten Chloratoms dermaßen bevorzugt, daß auf diese Art kein geeignetes Produkt zu gewinnen ist. Bei der Bromierung mit N-Bromsuccinimid kommt als Nachteil noch die enorme Schwerflüchtigkeit der entstehenden Substanzen hinzu. Sonst verhalten sie sich analog zu den entsprechenden Chlorverbindungen.

Somit mußte auf monochloriertes Produkt zurückgegangen werden, obwohl auch hier der Anteil an β -Produkt über 60% beträgt. Immerhin wären noch etwa 40% brauchbare Substanz eine gute Ausbeute. Da das β -Isomere bei der Chlorwasserstoffabspaltung nur zu

nichtcyclischen Siliciumverbindungen führt, die schlecht von entsprechenden Ringverbindungen abgetrennt werden können, war eine vorherige Abtrennung dieser Substanz wünschenswert.

C.1.3. Versuch einer Isolierung der verschiedenen Produkte

Die Trennung von hydrolyseempfindlichen, thermisch nicht belastbaren Verbindungen ist im allgemeinen sehr schwierig, da die Anzahl der anwendbaren Trennverfahren oft drastisch eingeschränkt wird. In diesem Fall ging es im wesentlichen darum, 1-Methyl-1,2-dichlorsilacyclohexan von 1-Methyl-1,3-dichlorsilacyclohexan abzutrennen. Die Entfernung der übrigen meist höher chlorierten Produkte macht keine großen Schwierigkeiten, da ihre physikalischen Eigenschaften (Siede- und Schmelzpunkte) sehr unterschiedlich sind. Obige Substanzen unterscheiden sich jedoch nur geringfügig voneinander, so daß eine Abtrennung mittels Destillation von vornherein ausfällt. Der Unterschied der Siedepunkte ist minimal. Außerdem wird er noch dadurch verkleinert, daß man gezwungenermaßen im Vakuum arbeiten muß, da sich die Substanzen oberhalb 150°C zersetzen. Eine Eigenheit sämtlicher Siliciumverbindungen besteht im Gegensatz zu den

entsprechenden Kohlenstoffverbindungen darin, daß man zu ihrer Destillation eine um 40-50°C höhere Badtemperatur braucht. Dieses Phänomen ist bis heute noch nie geklärt worden, obwohl sich viele Probleme der Siliciumchemie wahrscheinlich darauf zurückführen lassen.

Zur Trennung der Produkte boten sich also folgende Möglichkeiten an:

- 1) Gaschromatographie
- 2) Papier- und Säulenchromatographie
- 3) Hochdruck-Flüssig-Chromatographie

Die erste dieser Methoden wird auch, im einfachsten Falle, als Adsorptionschromatographie, die beiden anderen als Verteilungschromatographie bezeichnet. Der Unterschied liegt in der Auswahl der benutzten Phasen. Bei der Adsorptionschromatographie wird als stationäre Phase ein Feststoff, als mobile Phase ein Gas benutzt. Die Trennwirkung liegt hier nur in der verschieden starken Adsorption der Substanzen an der stationären Phase. Verbessert wird die Trennung durch Aufbringen einer stationären flüssigen Phase auf geeigneten festen Phasen, wie z.B. Silikagel oder Firebrick. Man spricht dann von Gas-/Flüssigchromatographie oder Gas-/Flüssigverteilungschromatographie.

Bei der Papier- und Säulenchromatographie ist die stationäre Phase fest, die mobile Phase flüssig,

während bei der Hochdruck-Flüssig-Chromatographie die stationäre Phase und die mobile Phase flüssig sind. Dabei wird die stationäre Phase wieder auf geeignetes Trägermaterial aufgebracht. Die mobile Phase darf sich natürlich nicht oder nur wenig mit der stationären Phase mischen, da sonst die Trennwirkung stark nachläßt. Das schnellste und schonendste Trennverfahren bietet die Hochdruck-Flüssig-Chromatographie; ihre präparative Anwendung ist jedoch noch nicht sehr weit verbreitet.

Da es sich bei der vorgegebenen Aufgabenstellung um die Trennung von hydrolyseempfindlichen, thermisch nicht belastbaren Isomeren handelte, war die Aussicht auf eine erfolgreiche Trennung dieser Produkte nicht sehr groß. Die Trennung wurde gaschromatographisch auf mehreren Säulen versucht, war jedoch nicht erfolgreich, da keine geeignete Säule gefunden wurde. Entweder erhielt man keine Trennung der Produkte oder die angewandte Temperatur führte zur Zersetzung der Substanzen. Benutzte man als Säulenmaterial Tricresylphosphat auf Firebrick bei einer Säulentemperatur von 50°C, war zwar eine analytische Trennung zu erzielen, eine präparative Trennung gelang auf Grund der langen Retentionszeiten jedoch nicht.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Säulenchromatographie gefunden. Um die beiden Produkte zu trennen,

benötigte man eine 1,5m lange Säule. Als feste Phase wurde silyliertes Kieselgel, als Laufmittel Acetonitril verwendet. Innerhalb einer Woche konnten so jeweils zwei Gramm der beiden Substanzen erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und Massenspektrum (siehe Abschnitt D.2.). Sinnvoll wäre die Trennung auf einem Hochdruck-Flüssig-Chromatographen gewesen, der leider nur zu Versuchszwecken kurzzeitig zur Verfügung stand. Als größte Schwierigkeit ergab sich hier das Problem der Hydrolyse, was aber bei einem entsprechend präparierten Chromatographen sicher gelöst werden könnte.

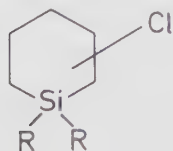
C.1.4. Pyrolyse des chlorierten Silacyclohexangemisches

In Analogie zu den Arbeiten von Benkeser et al.^{6,8,9)} wurde nun eine Pyrolyse von monochloriertem Silacyclohexangemisch versucht. Dazu wurden verschiedene Derivate dargestellt ($\text{RR}'\text{Si}(\text{CH}_2)_5$; $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$; $\text{R}'=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Benzyl}$) und mit Sulfurylchlorid/Benzoylperoxid im Verhältnis 1:1 chloriert.

Durch Grignardreaktion von 1,5-Dibrompentan mit Siliciumtetrachlorid erhält man in 80%iger Ausbeute 1,1-Dichlorsilacyclohexan, das nach Reduktion mit Lithiumalanat Silacyclohexan ergibt. Analog verlaufen die Synthesen von 1-Methyl-1-chlorsilacyclohexan und

1,1-Dimethylsilacyclohexan, wenn statt Siliciumtetrachlorid Methyltrichlorsilan bzw. Dimethyldichlorsilan eingesetzt wird. Die Ausbeuten steigen in diesen Fällen auf 90% bzw. 95% an. 1-Benzyl-1-methylsilacyclohexan wird durch Grignardreaktion von 1-Methyl-1-chlorsilacyclohexan mit Benzylbromid in 40%iger Ausbeute erhalten. Die Monochlorierung dieser Produkte gelingt in 40-50%iger Ausbeute, lediglich bei der Umsetzung mit 1-Benzyl-1-methylsilacyclohexan muß die dreifache Sulfurylchloridmenge eingesetzt werden, da zuerst die Chlorierung der benzyllischen CH_2 -Gruppe erfolgt.

Die Pyrolyse der Produkte gelingt erst oberhalb 500°C , da die Kontaktzeit relativ gering ist. Bei niedrigeren Temperaturen gewinnt man weitgehend das Ausgangsprodukt zurück. Wird die Kontaktzeit erhöht, so erhält man nur die jeweiligen chlorierten Silane wie Siliciumtetrachlorid, Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Dichlorsilan, Benzylmethyldichlorsilan und teerähnliche Kohlenstoffverbindungen. Die optimalen Reaktionsbedingungen sind bei einer Kontaktzeit von vier Sekunden und einer Temperatur von 560°C gegeben. Doch auch hier erhält man nach der Pyrolyse keine Ringverbindung mehr.



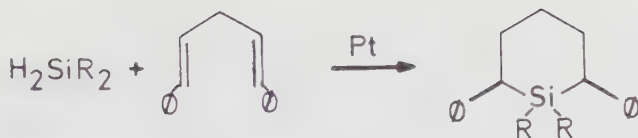
$\xrightarrow{\Delta}$ Kein cyclisches Produkt

Eine Chlorwasserstoffabspaltung läuft zwar im ersten Schritt ab, wie durch die Isolierung von HCl nachgewiesen wurde; diese spaltet jedoch die Silicium-Kohlenstoff-Bindung.

Dieses Verhalten stellte Benkeser auch bei der Pyrolyse von monochloriertem 1,1-Dichlorsilacyclopentan fest. Er konnte Ringöffnung jedoch vermeiden, wenn er die Isomerenmischung mit katalytischen Mengen von Eisen(III)-chlorid erhitzte; er erhielt dann im wesentlichen 1,1-Dichlorsilacyclopent-2- und 3-en im Verhältnis 3:2 ⁸⁾. Diese Reaktion ließ sich nicht auf den entsprechenden Sechsring übertragen, sie führte in jedem Fall zu kettenförmigen Silahexenverbindungen.

3.1.5. Versuch eines Ringschlusses durch Reaktion von Dialkylsilanen mit 1,4-Dienen

Da eine Trennung der beiden Isomeren nicht im präparativen Maßstab erreicht werden konnte, die Pyrolyse der verschiedenen monochlorierten Silacyclohexansysteme ebenfalls nicht in die gewünschte Richtung verlief, wurde nun versucht die Reaktion so zu steuern, daß von vornherein nur das α, α' -Isomere als einziges Reaktionsprodukt entstehen konnte. Eine Möglichkeit dazu bot die Reaktion von 1,5-Diphenylpenta-1,4-dien mit Dialkylsilanen unter Platinkatalyse.

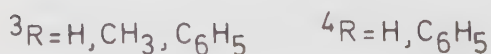
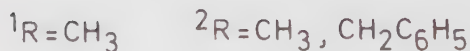
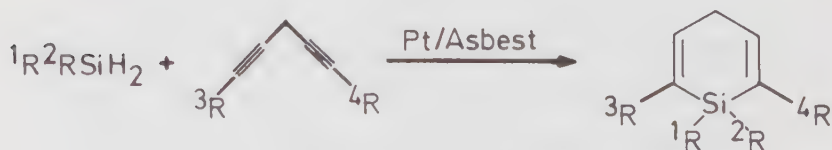


Die anschließende Bromierung mit N-Bromsuccinimid und die nachfolgende Abspaltung von Bromwasserstoff durch Reaktion mit Kaliumacetat/Essigsäure sollte in der gewünschten Weise erfolgen.

Das Dien wurde durch Grignardreaktion von ω -Bromstyrol und Cinnamylbromid in 70%iger Ausbeute erhalten. Die Abtrennung von trans-trans-1,4-Diphenylbuta-1,3-dien, das aus einer Nebenreaktion entsteht, machte keine Schwierigkeiten, da es sich bei dieser Verbindung, im Gegensatz zu dem gewünschten Dien, um einen Feststoff handelt. Bei der Reaktion mit Benzylmethylsilan erhält man jedoch nur eine polymere kettenförmige Verbindung; ein Ringschluß ist trotz großer Verdünnung nicht zu erzielen.

C.2. Ungesättigte Ringsysteme mit einem Siliciumatom

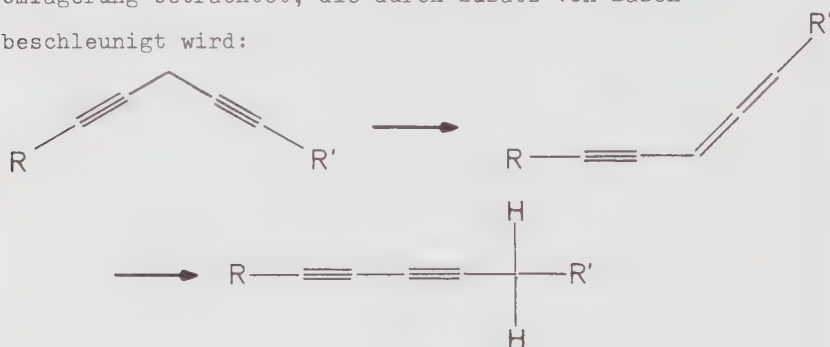
Da es nicht gelungen war, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im präparativen Maßstab ins Silacyclohexansystem einzuführen, sollten nun Reaktionen studiert werden, die von vornherein Silacyclohexadiene erwarten ließen. Dazu eignete sich die Umsetzung von Silanen mit Diinen, deren Prinzip schon längere Zeit bekannt war⁴³⁾. Ringschlußreaktionen konnten auf diesem Weg bisher zwar nie erzielt werden, doch waren Arbeiten auf dem Gebiet der zinnorganischen Verbindungen bekannt, die aus der Crackung von entsprechenden Polymeren zu den gesuchten ringförmigen Substanzen führten^{44,45,46)}. In Analogie dazu sollte versucht werden durch die Umsetzung von Penta-1,4-diinen mit Dialkylsilanen zu Silacyclohexadienen zu gelangen.



Während die Umsetzung des Silans mit Penta-1,4-diinen keine Schwierigkeiten aufweisen sollte, schien die Darstellung der Kohlenwasserstoffverbindung nicht ohne weiteres lösbar zu sein. Obwohl zur Synthese dieser Verbindungen einige Arbeiten existierten^{47,48,49,50}), ließ die Handhabung der monomeren Verbindungen einige Mühe erwarten. In fast allen Veröffentlichungen ging es um die Darstellung von Polymeren, so daß eine längere Haltbarkeit der 1,4-Diine nicht unbedingt nötig war. Da die Umsetzung der Diine mit dem Silan jedoch längere Zeit erforderte, war ihre Stabilität über diesen Zeitraum unbedingt notwendig. Die einzige vergleichbare Arbeit hatte Ashe in den Jahren 1971-1972 durchgeführt¹²⁾, wo er Penta-1,4-diin in Lösung mit Di(n-butyl)zinndihydrid umsetzte und über den Umweg einer polymeren Zinnverbindung zum gesuchten Monomeren gelangte. Er erreichte durch Austausch des Zinns gegen Phosphor, Arsen, Antimon und später auch gegen Wismut mit anschließender Dehydrohalogenierung die Synthese der gewünschten Homologen des Pyridins¹⁰⁻¹⁴⁾.

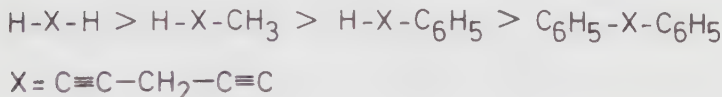
C.2.1. Darstellung und Reaktionen von verschiedenen 1,4-Diinen mit Dialkylsilanen

Während konjugierte Polyacetylene häufig in der Natur vorkommen und auch relativ leicht zu synthetisieren sind, ist dies bei 1,4-Diinen nicht der Fall. Dies läßt sich leicht erklären, wenn man die Richtung der Umlagerung betrachtet, die durch Zusatz von Basen beschleunigt wird:

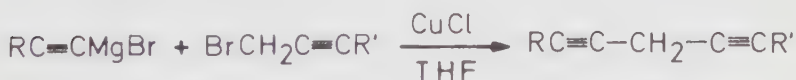


Das Allen bildet sich dabei bevorzugt am weniger substituierten Kohlenstoff, was an Hand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deutlich gezeigt werden konnte (siehe Abschnitt D.2.). Die Geschwindigkeit der Allenbildung hängt ebenfalls von der Größe des Substituenten ab, der sich an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung befindet. So findet man beim 1,5-Diphenylpenta-1,4-diin praktisch keine Umlagerung zum Allen, während beim Hexa-1,4-diin die Allenbildung sofort einsetzt, nach etwa vier Stunden beendet ist und nach zirka zwei Tagen zum Hexa-2,4-diin führt. Penta-1,4-diin

läßt sich längere Zeit nur in 3%iger Lösung aufbewahren und färbt sich selbst dort nach zwei Wochen violett, was auf eine Allenbildung schließen läßt. Die gleiche Farbe tritt beim Hexa-1,4-diin nach seiner Umlagerung zum Allen auf. Diese konnte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. So ergibt sich für die Allenbildung folgende Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten:

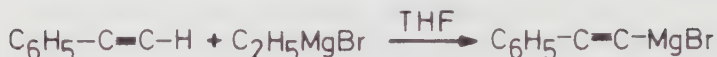


Die Darstellung der verschiedenen 1,4-Diine erfolgte nach folgendem Schema:



Diese Methode der Darstellung liefert die besten Ausbeuten⁴⁷⁾. Die Umsetzungen mit Silanen wurden hauptsächlich mit 1-Phenylpenta-1,4-diin durchgeführt. Diese Verbindung war in Bezug auf Beständigkeit die einzige, die in größeren Mengen dargestellt und aufbewahrt werden konnte. Zu ihrer Synthese wird von Phenylacetylen und Propargylbromid ausgegangen. Die Grignardverbindung des Phenylacetylens ist nicht direkt zu erhalten. Sie muß durch Umgrignardierung mittels

Äthylmagnesiumbromid dargestellt werden:

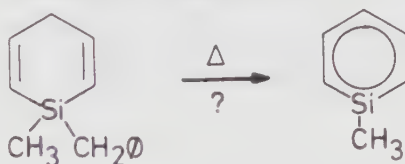


Zu dieser Substanz wird die entsprechende Menge Propargylbromid in Tetrahydrofuran zugetropft. Die Umsetzung zu 1-Phenylpenta-1,4-diin verläuft augenblicklich, was am ausfallenden Magnesiumbromid festgestellt werden kann. Die Ausbeute an Diin beträgt 55%. Die Identifizierung erfolgte durch ^1H -Kernresonanz- und Massenspektroskopie. Obwohl auch hier die Allenbildung nicht vollständig verhindert werden konnte, da schon bei der Darstellung in der Aufarbeitungsphase diese Umlagerung erfolgt war, ließ sich der Prozentsatz an Allen (etwa 10%) auf dieser Stufe einfrieren, wenn die Verbindung bei -30°C aufbewahrt wurde. Sie war dann über mehrere Wochen stabil.

Sämtliche Diine zeigen bei der Umlagerung einen deutlichen Farbumschlag. Die sauberen Produkte sind alle farblos und bis auf die Diphenylverbindung flüssig. Bei der Allenbildung färben sie sich langsam violett, während sie mit Sauerstoff zu gelben Substanzen reagieren. Diese wurden nicht näher untersucht; ihre Bildung kann jedoch vermieden werden, wenn sämtliche Lösungsmittel vorher mit O_2 -freiem Argon von Sauerstoff befreit werden. Dazu wurde hochreines Argon noch über einen Kupfer-Katalysator (Oxisorb[®]) geleitet und

die sauerstofffreien Lösungsmittel aus speziellen Rückflußapparaturen direkt in die Reaktionsgefäße destilliert. Sämtliche Reaktionen fanden ebenfalls unter Inertgasatmosphäre statt.

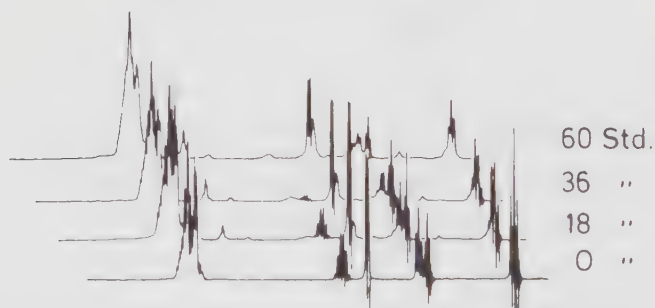
Als Silan bot sich Benzylmethylsilan an, da die gesuchte Verbindung noch die Möglichkeit bieten sollte, Durch Abspaltung von Toluol zum gesuchten Silabenzolabkömmling zu reagieren.



Die Darstellung des Silans erfolgte durch Umsetzung von Benzylmethyldichlorsilan (siehe Abschnitt C.1.1.) mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran in 85%iger Ausbeute. Die anschließende Reaktion des Diins wurde vielfältig variiert. Als schwierig erwies sich die Auswahl eines Katalysators. Reaktionszeiten von zwei Monaten (extrapoliert aus %-Umsatz an Silan, ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt) ließen ein präparatives Arbeiten zuerst sinnlos erscheinen. Da bekannt war, daß die Reaktion unter Platinkatalyse wesentlich beschleunigt wird, galt es nun, das beste Trägermaterial zu finden. Nur in hoher Verdünnung war ein Ringschluß zu erwarten; deshalb mußte der Katalysator besonders fein

verteilt sein, um eine möglichst schnelle Reaktion zu erzielen. Als bestes Trägermaterial für solche Zwecke ergab sich schließlich Asbest, das mit 15% Platin belegt war; auch hier hatte man noch Reaktionszeiten von 60 Stunden, konnte das Fortschreiten der Umsetzung jedoch sehr schön ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgen.

Fortschritt der Umsetzung von
Benzylmethylsilan mit 1-Phenylpenta-1,4-dien unter
Platin/Asbest-Katalyse



Die Reaktion erfolgte 0,2-molar in Tetrahydrofuran. Zur Aufnahme der Spektren wurde vom Platin abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter Wasserstrahlvakuum abgezogen. Da das Protonenspektrum immer noch Silicium-Wasserstoff-Signale zeigte, wurde die Reaktion noch fortgesetzt. Die Spektren veränderten sich aber nicht mehr. Aus der Interpretation der Massen- und Protonenkernresonanzspektren (siehe Abschnitt D.2.) konnte die Verbindung als relativ

kurzkettiges Polymeres identifiziert werden. Die Anlagerung der Silicium-Wasserstoff-Bindung an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen verlief also analog zur Anlagerung von Zinn-Wasserstoff-Bindungen. Eine Depolymerisation der Siliciumverbindung war leider nicht möglich; sie ergab beim Erhitzen eine kautschukähnliche Verbindung, die nicht näher untersucht wurde, da sie in keinem gängigen Lösungsmittel löslich war. Selbst gegen Säuren und Basen erwies sie sich als erstaunlich stabil.

C.2.2. Darstellung von 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetra-
phenylsilacyclohexa-2,4-dien

Da sich obige Reaktionen nicht zur Darstellung von ungesättigten Ringsystemen benutzen ließen, mußte eine Synthese gefunden werden, bei der die Ringschlußreaktion in jedem Fall bevorzugt ist. Als solche bot sich die Umsetzung mit Lithiumsalzen an, die in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Dioxan oder 1,2-Dimethoxyäthan hauptsächlich zu Ringen führt. Bekannt war die Reaktion von 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dien mit entsprechenden Chlorsilanen zu Silacyclopentadienen, die Braye und Hübel schon im Jahre 1959 beschrieben hatten^{51,52}).

Durch Ringerweiterung mittels Aluminiumtrichlorid konnte man ebenfalls zu verschiedenen Derivaten des 1-Chlor-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenylsilacyclohexa-2,4-diens gelangen^{53,54,55,56}). Schwierig war in diesen Fällen nur die Reinigung des Endproduktes, da Aluminiumtrichlorid nur sehr umständlich abgetrennt werden konnte. Bei der gesuchten Verbindung handelt es sich ebenfalls um einen Feststoff.

1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dien wurde nach dem Verfahren von Smith und Hoehn dargestellt⁵⁷). Bei der Umsetzung dieses Produktes mit Chlormethyl-dimethyl-chlorsilan in Tetrahydrofuran gelangt man zum 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylsilacyclohexa-2,4-dien. Das in 40%iger Ausbeute erhaltene aus Schwefelkohlenstoff/Pentan umkristallisierte Produkt hat einen Schmelzpunkt von 163-64°C. Die Strukturaufklärung wurde mit Hilfe von ²⁹Si-FT-NMR-, ¹H-Kernresonanz- und Massenspektroskopie durchgeführt. Der von Hagen und Rühlmann angegebene Schmelzpunkt von 158-59°C⁵⁶) läßt also noch auf Verunreinigungen durch Aluminiumtrichlorid schließen.

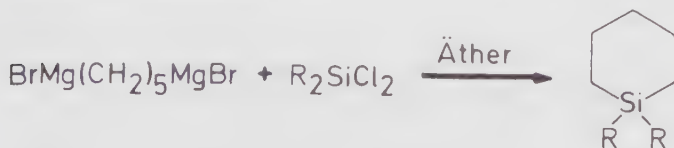
Die anschließende Metallierung der Substanz mittels n-Butyllithium gelingt zwar (siehe Abschnitt D.2.), eine genaue Untersuchung des entstehenden Produktes ist jedoch wegen dessen Schwerlöslichkeit nicht möglich. Seine Löslichkeit in Hexamethylphosphorsäure-triamid reichte gerade zur Aufnahme eines Protonen-

kernresonanzspektrums aus, so daß die Erhaltung des Ringes und die Salzbildung gesichert werden konnten. Für die Aufnahme eines ^{29}Si -Spektrums reichte die Konzentration der Verbindung jedoch nicht aus. Ein Massenspektrum war wegen der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit des Produktes nicht zu erhalten.

C.3. Vergleich der verschiedenen Ringschlußmöglichkeiten und Schlußfolgerungen

Der Vergleich der bis jetzt besprochenen Möglichkeiten zur Darstellung des Silacyclohexadiens zeigt, daß keine der Methoden diese Verbindung im präparativen Maßstab zugänglich macht.

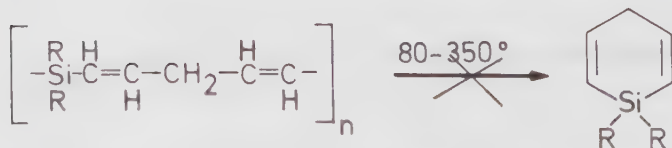
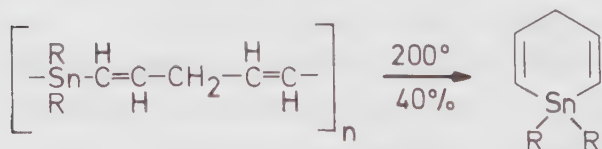
Wie in Abschnitt C.1.4. näher erläutert, lassen sich die Silacyclohexanverbindungen mit verschiedenen Substituenten am Siliciumatom leicht und in hoher Ausbeute darstellen.



Die nachfolgende Chlorierung verläuft jedoch unspezifisch, was bei einer Radikalreaktion nicht anders zu erwarten ist. Im wesentlichen erhält man das β -substi-

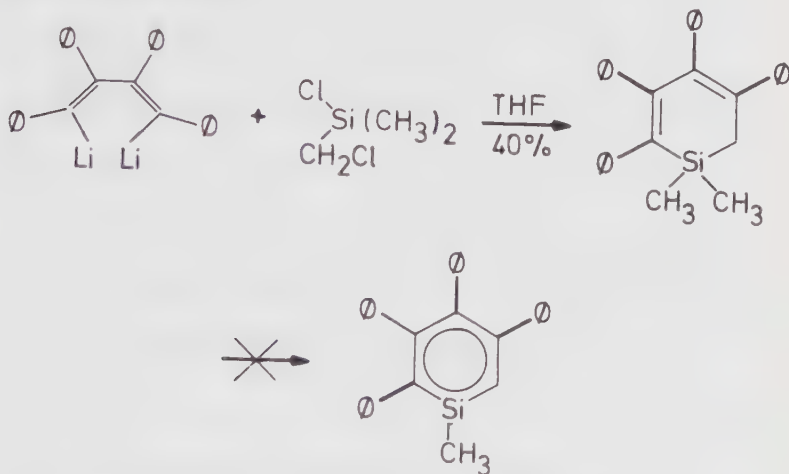
tuierte Produkt, das bei der anschließenden Pyrolyse kein cyclisches Produkt mehr liefert. Die Abtrennung des α -substituierten Silacyclohexans erweist sich aber als äußerst schwierig.

Die Platin-katalysierte Reaktion von 1,4-Dienen (siehe Abschnitt C.1.5.) oder 1,4-Diinen (siehe Abschnitt C.2.1.) mit Dialkylsilanen führt in keinem Fall zu cyclischen Verbindungen sondern zu kurz-kettigen Polymeren. Eine anschließende Depolymerisation unter Ringschlußreaktion ist im Gegensatz zu der entsprechenden Zinnverbindung nicht möglich. Eine Erklärung dafür wird auf Grund der verschiedenen Atomradien gegeben. Während im Falle des Zinns die Annäherung an die zweite Doppelbindung gegeben ist, reicht diese beim Silicium nicht aus.



Aus der Reaktion von 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetra-phenylbuta-1,3-dien mit Chlormethyl-dimethyl-chlorsilan (siehe Abschnitt C.2.2.) ist zwar das gewünschte

Silacyclohexadien in 40%iger Ausbeute darstellbar, eine Weiterreaktion zu Silabenzolderivaten ist aber nicht mehr möglich.



Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die vergeblichen Versuche von Märkl und Merz auf diesem Weg Silabenzolderivate darzustellen⁵⁸⁾.

Für die Darstellung von Silacyclohexadiensystemen im präparativen Maßstab bieten sich also nur zwei Reaktionstypen an.

1. Die Umsetzung von Lithiumsalzen mit Dichlorsilanen, bei der der Ringschluß immer bevorzugt ist, und
2. der Einschub von Silylenen in schon vorgebildete Ringsysteme (siehe Abschnitt C.4.).

Die erste Möglichkeit ist durch die Instabilität der Dilithiumverbindung des Butadiens stark eingeschränkt.

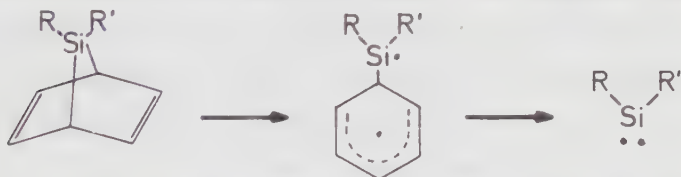
Dieses Produkt läßt sich nur bei entsprechender Phenylsubstitution des Butadiens halten. Im Falle des Penta-1,4-diens kommt die große Acidität der in 3-Stellung vorhandenen Methylenwasserstoffe hinzu, die ebenfalls nur durch Substitution ausgeschaltet werden kann. Damit fällt aber die große Vielfalt der möglichen Substituenten, die im zweiten Fall gegeben ist, fort. Im folgenden soll nun die Darstellung der Silylene und deren Reaktion mit Dienen beschrieben werden, die sich letztlich als beste Synthesemöglichkeit von Silacyclohexadienen herausstellte.

C.4. Ringerweiterungsreaktionen durch Reaktion von Silylenen mit geeigneten Ringsystemen

Obwohl die Darstellung von Silylenen schon länger bekannt ist⁵⁹⁾, wurde ihre Chemie erst in den letzten Jahren stark ausgebaut⁶⁰⁻⁶⁸⁾, was hauptsächlich durch präparative Schwierigkeiten bedingt war. Bietet man den entstehenden Silylenen nicht sofort einen geeigneten Reaktionspartner an, erhält man nur polymere Siliciumverbindungen. Im Falle des Dichlorsilylens kommt noch dessen extreme Hydrolyseempfindlichkeit hinzu.

Während auch heute als Silylenquelle noch vorwiegend Polysilane verwendet werden, ist es in letzter Zeit

gelungen solche Produkte darzustellen, die eine wesentlich geringere Reaktionstemperatur zulassen⁶⁹⁾. Dazu werden Abkömmlinge des 7-Silanorbornadiens benutzt, die teilweise schon ab 150°C als Silylenquelle dienen⁷⁷⁾.

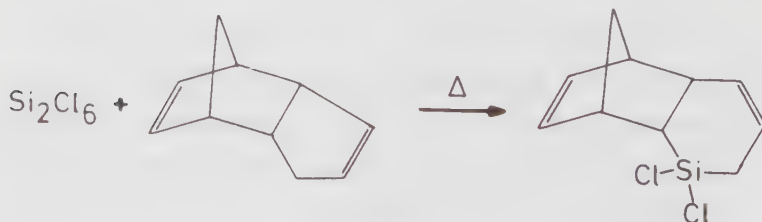


Bei der Verwendung von Disilanen sind Temperaturen von über 500°C notwendig, was eine Umsetzung mit vielen organischen Substanzen nicht zuläßt. Bei der Darstellung von Silacyclohexadienen spielt dieser Faktor jedoch keine Rolle, da Cyclopentadien bei diesen Temperaturen in der Gasphase noch stabil ist.

Die Synthese von 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien durch die Reaktion von Cyclopentadien mit Dichlorsilylenen wurde erstmals von Chernyshev und Mitarbeitern im Jahre 1972 beschrieben⁶¹⁾. Als Silylenquellen benutzten sie hauptsächlich Hexachlordisilan und Octachlortrisilan. Bei einer Kontaktzeit von vierzig Sekunden spielte es keine Rolle, ob Cyclopentadien oder Dicyclopentadien als Reaktionspartner verwandt wurde. In jedem Fall erhielten sie in 40%iger Ausbeute 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien als einzige cyclische Siliciumverbindung. Das mögliche nicht-konjugierte System konnte nicht nachgewiesen werden.

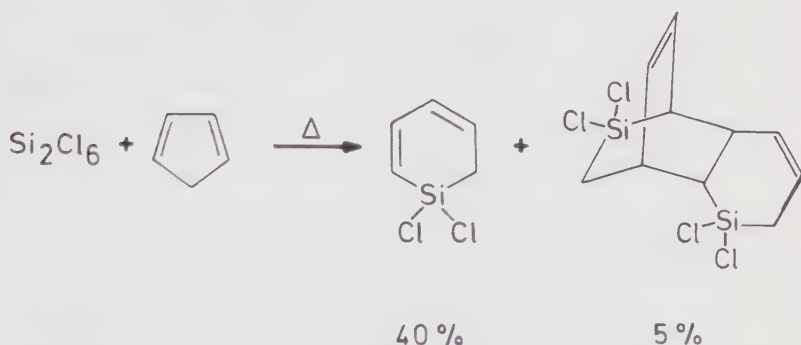
Da unter Umständen bei dieser Reaktion durch 1,4-Eliminierung von Chlorwasserstoff 1-Chlorsilabenzol als Zwischenprodukt auftritt, war eine Abkürzung der Reaktionszeit zur Isolierung dieser Verbindung notwendig. Die Reaktionsbedingungen mußten so gewählt werden, daß die beiden Reaktionspartner mit Kontaktzeiten von ein bis vier Sekunden reagierten. Als Ausgangsverbindungen dienten Hexachlordisilan und Dicyclopentadien. Die Umsetzung erfolgte bei Normaldruck; die Reaktionstemperatur betrug 560°C bei einer Länge der Reaktionszone von 45cm. Die entstandenen Produkte wurden in einer auf -130°C gekühlten Falle aufgefangen. Die Trennung des Gemisches erfolgte durch Fraktionierung an einer Vakuumapparatur (siehe auch Abschnitt D.2.).

Bei solch kurzen Kontaktzeiten lieferte die Umsetzung nur geringe Mengen an 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien; als Hauptprodukt entstand 3,3-Dichlor-3-silatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-5,9-dien.



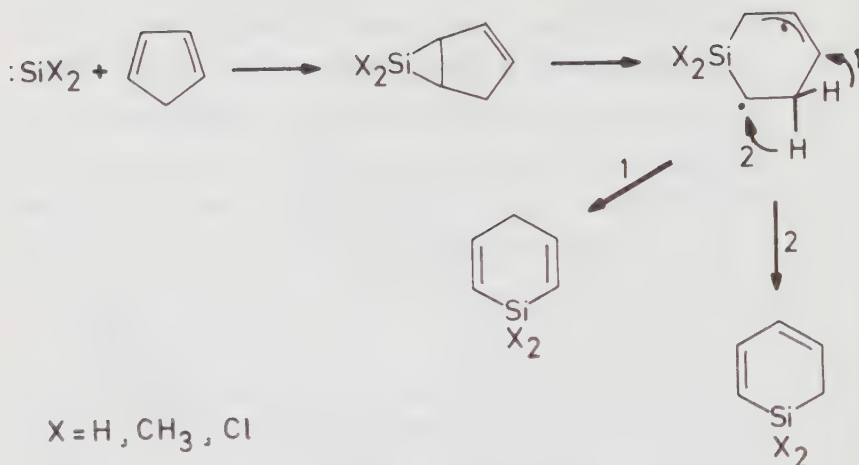
Der prozentuale Anteil an diesem Produkt variierte je nach Dicyclopentadienmenge (50-90%). Die Ver-

bindung ließ sich sowohl NMR- als auch massenspektroskopisch nachweisen. Daraufhin wurde zur Umsetzung nur monomeres Cyclopentadien eingesetzt. Man erhält unter den gleichen Reaktionsbedingungen 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien in einer Ausbeute von 45%. Außerdem bilden sich ca. 5% 2,2,6,6-Tetrachlor-2,6-disilatricyclo[6.2.2.0^{5,10}]dodeca-8,11-dien.



Beide Verbindungen konnten NMR- und massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Zusätzlich ergab das ²⁹Si-Spektrum, allerdings Protonen-entkoppelt aufgenommen und deshalb wenig informativ, eine Verschiebung von + 10,44ppm für die monomere bzw. - 6,14ppm für die dimere Verbindung; bezogen auf Tetramethylsilan als innerem Standard (siehe dazu auch Abschnitt D.2.).

Interessant ist der Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung. Man nimmt an, daß als Zwischenstufe ein Silacyclopropanderivat entsteht, das zum Silacyclohexa-2,4- bzw. 2,5-dien abreagiert⁷⁰⁾.



Das Silacyclohexa-2,5-dien konnte bis jetzt jedoch nur bei der Dimethylverbindung abgefangen werden.

Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wird für die analoge Kohlenstoffverbindung Bicyclo[3.1.0]hex-2-en angenommen^{71,72)}. Die Bildung von Silacyclopropanen bei der Addition von Silylenen an Olefine und Diene wurde erst kürzlich durch Abfangreaktionen mittels Methanol bestätigt^{68,73)}. Die Isolierung von Silacyclopropanen ist ebenfalls, wenn auch nicht aus Silylenadditionen, gelungen^{74,75,76)}.

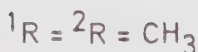
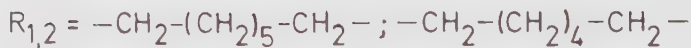
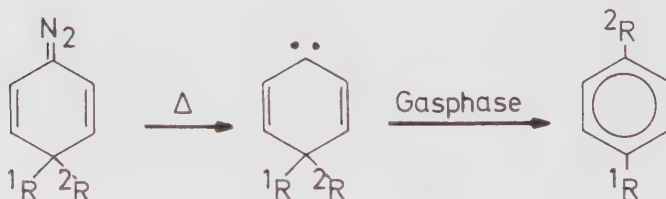
Hwang, Conlin und Gaspar versuchten schon eine Erklärung dafür zu geben, daß nur das Dimethylsilylen 1,4- als auch 1,5-Dien bildet⁷⁰⁾. Dazu führten sie als Modellsubstanz die entsprechende Kohlenstoffverbindung Cyclohexa-1,4-dien an, bei der die leichte

1,4-Eliminierung von molekularem Wasserstoff gezeigt werden konnte⁷¹⁾. Das Nichtvorhandensein von Silacyclohexa-2,5-dien erklärten sie mit der Zersetzung dieser Substanz unter Wasserstoffentwicklung, die während ihres Experimentes nachgewiesen werden konnte. Das dabei entstehende Silabenzol konnten sie jedoch nicht abfangen. Für das nicht vorhandene 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,5-dien hatten sie keine Erklärung; ein gleichzeitiger Verlust von Chlorwasserstoff erschien ihnen unwahrscheinlich. Dieser konnte aber eindeutig in unseren Experimenten nachgewiesen werden (siehe Abschnitt D.2.). Das dabei entstehende 1-Chlorsilabenzol ließ sich aber ebenfalls nicht abfangen. Vermutlich reagiert es bei unseren Reaktionsbedingungen sofort weiter. Die Auftrennung der entstehenden schwerflüchtigen hydrolyseempfindlichen Substanzen war wegen der Gegenwart von höheren Chlorsilanen nicht möglich. Da die Eliminierung von Methan wesentlich schwieriger ist, erklärt dies den Erhalt von 1,1-Dimethylsilacyclohexa-2,5-dien.

C.5. Versuch einer Darstellung von 1,1-Dimethyl-
4-diazo-1-silacyclohexa-2,5-dien

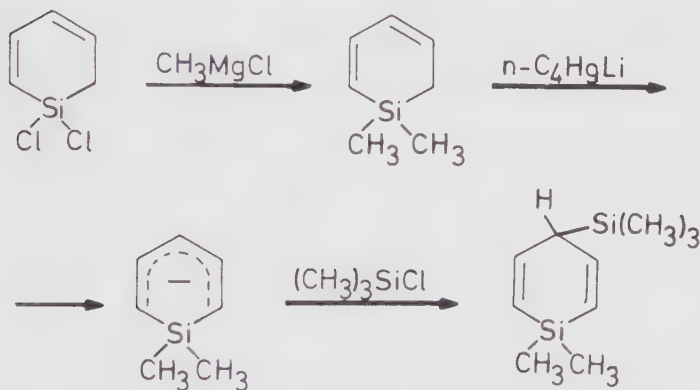
Da mit der in C.4. beschriebenen Methode ein Weg gefunden war, der 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien im präparativen Maßstab zugänglich machte, konnte nun die Synthese von Silabenzol versucht werden.

Als Eliminierungsreaktion bot sich die energetisch sehr günstige Abspaltung von elementarem Stickstoff an. Eine Reaktion dieser Art hatten Jones und Mitarbeiter zur Darstellung von thermodynamisch ungünstigen aromatischen Verbindungen mit Erfolg benutzt^{78,79,80}).

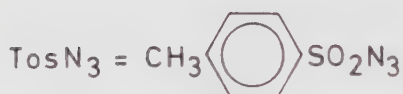
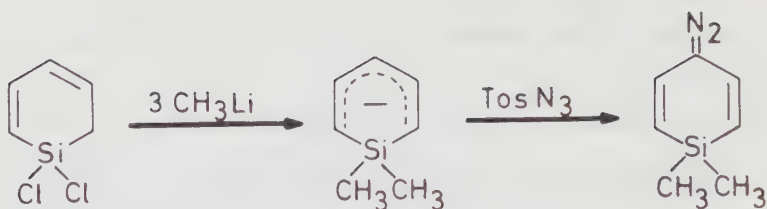


Der entscheidende Schritt ist die Umlagerung des Carbens in der Gasphase. Unter diesen Bedingungen ist die Wahrscheinlichkeit einer Dimerisierung oder ähnlicher

Stabilisierungen gering. 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,5-dienyliden sollte eine Möglichkeit bieten auf analogem Weg zum 1,4-Dimethylsilabenzol zu gelangen. Chernyshev und Mitarbeiter konnten zeigen, daß bei der Methylierung von 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien mit Methylmagnesiumchlorid, anschließender Metallierung mit n-Butyllithium und nachfolgender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan fast ausschließlich 1,1-Dimethyl-4-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,5-dien entsteht⁸¹⁾.



Ebenfalls war bekannt, daß bei der Umsetzung von Cyclopentadienyllithium mit p-Toluolsulfonylazid Diazocyclopentadien entsteht⁸²⁾. Deshalb wurde versucht, durch Umsetzung von 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien mit Methylolithium und anschließender Reaktion mit p-Toluolsulfonylazid 1,1-Dimethyl-4-diazo-1-silacyclohexa-2,5-dien darzustellen.

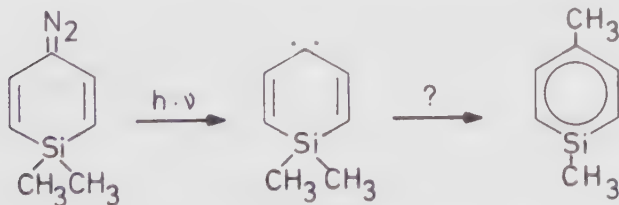


Der Verlauf der Umsetzung (siehe auch Abschnitt D.2.) ließ auf eine gelungene Reaktion schließen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhielt man eine dunkelrote Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu gelben Nadeln erstarrte. Ließ man diese auftauen, so tauchte die dunkelrote Farbe wieder auf. Dieses Verhalten stimmt mit dem von Doering und DeFuy dargestellten Diazocyclopentadien überein. Das von Jones, Harrison und Rettig synthetisierte Diazo-4,4-dimethylcyclohexadien wird von den Autoren ebenfalls als dunkelviolette Substanz beschrieben⁷⁸⁾. Eine Destillation des wahrscheinlich entstandenen 1,1-Dimethyl-4-diazo-1-silacyclohexa-2,5-diens war nicht möglich. Das Produkt sollte etwa bei 120-130°C und einem Druck von 10⁻¹ Torr siedend. Die entsprechende Kohlenstoffverbindung siedet bei 90-100°C (0,2 Torr). Bei der oben angegebenen Temperatur schäumte die Verbindung sehr stark. Sie

zersetzte sich unter Stickstoff-Entwicklung (nicht kondensierbares Gas).

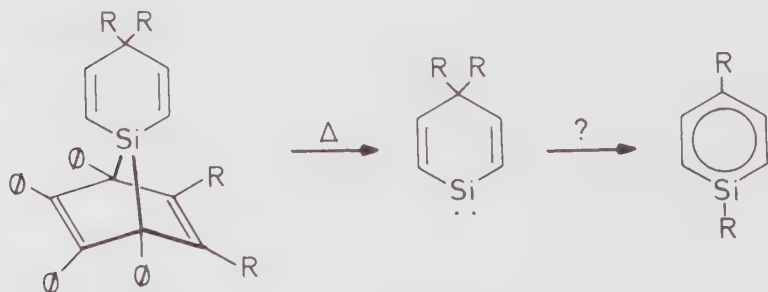
C.6. Diskussion über eventuelle Isolierungsmöglichkeiten
von Silabenzolderivaten unter Berücksichtigung der
V Versuchsergebnisse

Die bei der Darstellung von 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien beobachtete Chlorwasserstoffentwicklung läßt darauf schließen, daß als Zwischenstufe 1-Chlorsilabenzol entstanden unter den Versuchsbedingungen jedoch nicht stabil ist. Da eine 1,4-Eliminierung von Chlorwasserstoff aber sicherlich nicht unter milden Reaktionsbedingungen durchzuführen ist, läßt sich dieses Produkt wahrscheinlich nicht auf diesem Weg isolieren. Gelingt jedoch die Isolierung von 1,1-Dimethyl-4-diazo-1-silacyclohexa-2,5-dien, so ließe die Photolyse eventuell ein 1,4-Dimethylsilabenzol erwarten.



Analoge Versuche mit der entsprechenden Kohlenstoff-
verbindung Diazo-4,4-dimethylcyclohexa-2,5-dien sind

bereits erfolgreich ausgeführt worden^{78,79)}. Energetisch günstiger wäre die Umlagerung des photolysierten 4-Diazo-1-silacyclohexa-2,5-diens; denn auch in der reinen Kohlenstoffchemie erfolgen 1,4-Hydridshifts leichter als 1,4-Methylshifts⁸³⁾. Ein weiterer Energiegewinn könnte erzielt werden, wenn als Zwischenstufe kein Carben sondern ein Silylen erzeugt würde. Die Darstellung von solchen Verbindungen ist präparativ jedoch sehr aufwendig. Da die Silylenbildung bei möglichst milden Bedingungen ablaufen soll, eignen sich dafür nur Abkömmlinge des 7-Silanorbornadiens, die teilweise schon ab 150°C als Silylenquelle dienen. Die möglichen letzten Reaktionsstufen könnten folgendermaßen aussehen:



Schließlich sei noch bemerkt, daß auch theoretische Überlegungen erwarten lassen, daß Silabenzol eine stabile Verbindung ist⁸⁴⁾.

D. EXPERIMENTELLER TEIL

D.1. Apparative Hilfsmittel und Ausgangsverbindungen

D.1.1. Apparative Hilfsmittel

Sämtliche Reaktionen wurden, wenn nicht anders erwähnt, an einer Argon-Überdruck(30Torr)-Anlage unter Schutzgas durchgeführt.

Lösungsmittel wurden an speziellen Umlaufapparaturen über Kalium bzw. Lithiumalanat getrocknet und von Sauerstoff durch Sättigung mit Argon befreit.

Zur Identifizierung der dargestellten Verbindungen dienten die ^1H -, ^{29}Si -Fourier-Transform-Kernresonanz-, Infrarot- und Massenspektroskopie.

^1H -NMR-Spektren wurden auf einem Varian-60MHz-Spektrometer aufgenommen. Die angegebenen Verschiebungen (δ -Werte) beziehen sich auf Tetramethylsilan als innerem Standard.

Die Aufnahme der ^{29}Si -FT-NMR-Spektren* erfolgte auf einem 60MHz-Gerät der Firma Bruker (HX-60/5). Dabei diente, wenn nicht anders vermerkt, Hexafluorbenzol als Locksubstanz. Die Werte der chemischen Verschiebung

sind auf Tetramethylsilan als innerem Standard bezogen; ein positives Vorzeichen bedeutet eine Verschiebung nach niedrigem Feld.

IR-Spektren von festen Substanzen wurden als KBr-Preßlinge, die der Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 125 aufgenommen. Die Bezeichnung der Bandenintensitäten lautet: (vs)=sehr stark, (s)=stark, (m)=mittel, (w)=schwach, (sh)=Schulter.

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem Varian MAT-Massenspektrometer, Modell CH-5, durchgeführt. Die Energie des Beschleunigers betrug 72 eV und der Emissionsstrom 100 μ A. Chlor- bzw. bromhaltige Substanzen zeigen die charakteristische Isotopenaufspaltung; die Signalangaben beziehen sich auf den jeweils stärksten Peak. Die Angabe der prozentualen Peakhöhe erfolgt in Klammern.

Die Hochdruck-Flüssig-Chromatographie^{**} wurde auf einem Gerät der Firma Waters Ass., Modell ACL 100, durchgeführt. Zur Erkennung der Substanzen diente sowohl ein UV-Detektor als auch ein Refraktometer.

Schmelzpunktbestimmungen wurden in zuerschmolzenen

Kapillaren im Aluminiumblock durchgeführt.

-
- * Herrn Prof. Dr. H.C. Marsmann danke ich für die Aufnahme der ^{29}Si -FT-NMR-Spektren.
- ** Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Hemetsberger bin ich für die Zurverfügungstellung des Hochdruck-Flüssig-Chromatographen zu Dank verpflichtet.

D.1.2. Ausgangsverbindungen

Dimethylsilan



In einem 250ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Tropftrichter, Rückflußkühler, Magnetührstab und Gaseinlaß, werden 9,5g (0,25Mol) Lithiumalanat in 100ml Tetrahydrofuran mit 32,1g (0,25Mol) Dimethyldichlorsilan umgesetzt. Die Reinigung des entstandenen Dimethylsilans erfolgt durch Tieftemperaturdestillation an einer 1m-Drehbandkolonne.

Ausbeute: 13,8g (91,8%)

Sdp.: - 20°C, Fp.: - 150°C

^{29}Si -NMR-Spektrum: $\delta = - 37,7 \text{ ppm}$

$^1\text{J}_{\text{SiH}} = 138,0 \text{ Hz}$

$^2\text{J}_{\text{SiCH}} = 7,8 \text{ Hz}$

Benzylmethyldichlorsilan



In einem 1l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rückfluß-

Kühler, Rührer und Tropftrichter, werden 7,3g (0,3Mol) Magnesium mit 38g (0,3Mol) Benzylchlorid in 400ml Diäthyläther umgesetzt.

Ausbeute: 42g (92,7%)

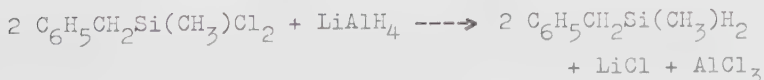
Der Umsatz von 90g (0,6Mol) Methyltrichlorsilan mit der Grignardverbindung erfolgt in einem 2l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter ausgestattet ist. Dabei wird Methyltrichlorsilan in einem Liter Diäthyläther vorgelegt und Benzylmagnesiumchlorid (in 400ml Diäthyläther) zutropft. Die Reinigung des entstandenen Benzylmethyldichlorsilans erfolgt durch Destillation über eine 15cm lange Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 35,4g (62%)

Sdp.: 61,5°C / 2 Torr

^1H -NMR-Spektrum:	Singulett	$\delta = 0,5 \text{ ppm}$
	Singulett	$\delta = 2,5 \text{ ppm}$
	Multipllett	$\delta = 6,8-7,4 \text{ ppm}$

Benzylmethylsilan

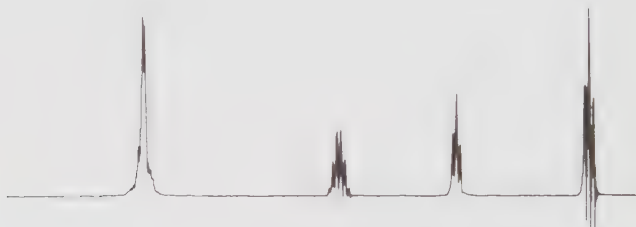


In einem 250ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer, werden 7,6g (0,2Mol) Lithiumalanat in 100ml Tetrahydrofuran mit 20,5g (0,1Mol) Benzylmethyldichlorsilan umgesetzt. Die Reinigung der entstandenen Substanz erfolgt durch Destillation an einer Spaltrohrkolonne.

Ausbeute: 11,5g (84,6%)

Sdp.: 67°C / 10 Torr

^1H -NMR-Spektrum:



δ = 0,1 ppm (CH_3 -Protonen)

δ = 2,1 ppm (CH_2 -Protonen)

δ = 3,8 ppm (SiH_2 -Protonen)

δ = 6,7-7,3 ppm (C_6H_5 -Protonen)

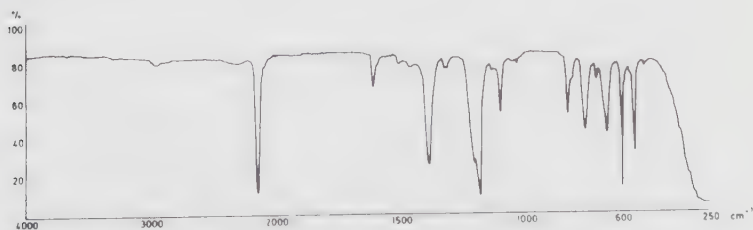
p-Toluolsulfonylazid



In einem 2l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer und Tropftrichter, werden 170g (0,9Mol) frisch destilliertes p-Toluolsulfonylchlorid in einem Liter 95%igem Äthanol vorgelegt. Unter kräftigem Rühren gibt man 70g (0,93Mol) Natriumazid, gelöst in 200ml Wasser, dazu. Nach der Zugabe läßt man noch eine Stunde stehen und schüttet das Gemisch dann in vier Liter Wasser. Das abgetrennte ölige p-Toluolsulfonylazid wird mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Bei negativem Test auf Chlorid wird das Produkt ohne weitere Reinigung für die folgenden Reaktionen eingesetzt.

Ausbeute: 120g (60,9%)

IR-Spektrum:



2140(vs), 1605(m), 1500(w), 1460(w), 1380(s), 1320(w),
1310(w), 1200(s), 1175(vs), 1130(w), 1092(m), 1045(w),
1025(w), 820(m), 805(sh), 750(m), 706(w), 675(sh),
662(m), 600(s), 552(s), 510(w).

^1H -NMR-Spektrum:



$\delta = 2,0$ ppm (CH_3 -Protonen)

$\delta = 7,3$ ppm (C_6H_4 -Protonen)

Massenspektrum: M^+ 197(80), $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2^+$ 155(95),
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}^+$ 139(34), $\text{C}_7\text{H}_7\text{S}^+$ 123(8,5),
 C_7H_7^+ 91(100), C_6H_5^+ 77(73)

Der Bayer AG, Leverkusen, danke ich für die Zurverfügung-
stellung von verschiedenen Siliciumverbindungen.

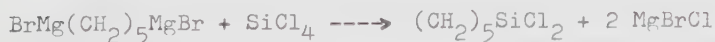
D.2. Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Benzylmethyldichlorsilan mit 1,5-Dibrompentan

Durch Reaktion von 92g (0,4Mol) 1,5-Dibrompentan mit 22g (0,9Mol) Magnesium in 400ml Diäthyläther erhält man die gesuchte Digrignardverbindung in 78,3%iger Ausbeute.

Die gewünschte Umsetzung mit Benzylmethyldichlorsilan ist jedoch trotz großer Verdünnung und langen Reaktionszeiten nicht zu erreichen. Bei der Aufarbeitung der Produkte (Zersetzung der Grignardverbindung mit Wasser) erhält man einen glasartigen, porösen Feststoff, der durch Hydrolyse und anschließende Polymerisation des Benzylmethyldichlorsilans entstanden ist. Es ist nicht möglich auf diesem Wege 1-Benzyl-1-methylsilacyclohexan darzustellen.

Darstellung von 1,1-Dichlorsilacyclohexan



Durch die Reaktion von 92g (0,4Mol) 1,5-Dibrompentan mit 22g (0,9Mol) Magnesium in 400ml Diäthyläther erhält man die gewünschte Digrignardverbindung. Bei

einer Reaktionszeit von drei Stunden beträgt die Ausbeute 98% (Bestimmt aus der Auswaage an nicht umgesetztem Magnesium).

Die erhaltene Lösung wird in einen 600ml-Tropftrichter gefüllt der mit einem 2l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rückflußkühler und Rührer, verbunden wird. Im Kolben werden ein Liter Diäthyläther und 66,3g (0,39Mol) Siliciumtetrachlorid vorgelegt.

Unter starkem Rühren tropft man die Digrignardverbindung (zwei Phasen) so zu, daß der Äther siedet. Die Ausbeute hängt nicht von der Schnelligkeit der Tropfgeschwindigkeit ab. Obwohl diese zwischen einer halben und zwei Stunden variiert wurde, schwankte die Menge an erhaltener Verbindung nur wenig. Nach beendeter Zugabe der Grignardverbindung wird die Mischung noch 30 min. gerührt und anschließend sechs Stunden lang unter Rückfluß gekocht.

Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und mittels Vakuumfiltration von den ausgefallenen Magnesiumhalogeniden abgetrennt. Die Salze werden mehrmals mit Äther gewaschen und schließlich trockengesaugt. Das Lösungsmittel destilliert man weitgehend bei Normaldruck ab. Die entstandene Mischung aus restlichem Äther, Magnesiumsalzen und Reaktionsprodukten wird mit dem doppelten Volumen Pentan verdünnt, erneut gefiltert und das $MgBrCl$ mehrmals mit Pentan nachge-

waschen. Anschließend erfolgt die Destillation dieser Lösung über eine 30 cm lange Vigreuxkolonne.

Ausbeute: 54,1g (80%)

Sdp.: 96°C / 100 Torr

^1H -NMR-Spektrum: Multipllett $\delta = 1,1$ ppm
 Multipllett $\delta = 1,8$ ppm

Massenspektrum(m/e): M^+ 170(30), $(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_2^+$ 142(24),
 $\text{CH}_2\text{SiCl}_2^+$ 114(18), SiCl_2^+ 100(13,5),
 SiCl^+ 63(12,9), SiO^+ 40(100)

Als Nebenprodukt erhält man bei dieser Reaktion noch Bis(cyclopentamethylen)silan.

Ausbeute: 9,2g (13,7%)

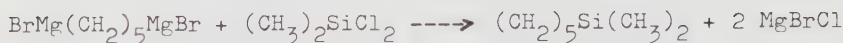
Sdp.: 108°C / 20 Torr , Fp.: - 18°C

^1H -NMR-Spektrum: Multipllett $\delta = 1,1$ ppm
 Multipllett $\delta = 1,8$ ppm

Massenspektrum(m/e): M^+ 168(80), $(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{CH}_2)_3^+$ 140(35),
 $(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_2^+$ 126(25), $\text{Si}(\text{CH}_2)_4^+$ 84(56),
 $\text{Si}(\text{CH}_2)_2^+$ 56(3)

Diese Arbeitsmethode wird, bei entsprechender Abwandlung der Siliciumverbindung, für die Darstellung der folgenden Präparate benutzt.

Darstellung von 1,1-Dimethylsilacyclohexan



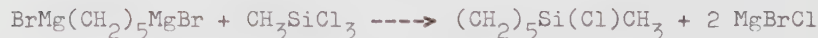
Ausbeute: 15g (95%)

Sdp.: 133°C

^1H -NMR-Spektrum: Singulett $\delta = 0,0$ ppm
 Multiplett $\delta = 1,1$ ppm
 Multiplett $\delta = 1,8$ ppm

Massenspektrum(m/e): $\text{M}^+ 128(25)$, $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+ 100(19)$,
 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+ 72(12)$, $\text{CH}_2\text{SiCH}_3^+ 57(15)$,
 $\text{SiC}^+ 40(100)$

Darstellung von 1-Methyl-1-chlorsilacyclohexan



Ausbeute: 96g (90%)

Sdp.: 95°C / 100 Torr

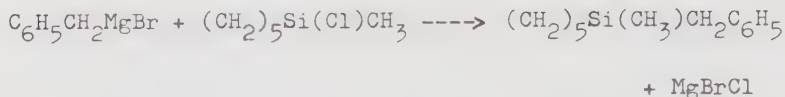
^1H -NMR-Spektrum: Singulett $\delta = 0,1$ ppm
 Multiplett $\delta = 1,0$ ppm
 Multiplett $\delta = 1,8$ ppm

Massenspektrum(m/e): $\text{M}^+ 148(25)$, $(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}^+ 133(25)$,
 $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_3^+ 120(20)$, $(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_3^+ 113(3)$,
 $(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}^+ 105(15)$, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_3^+ 92(10)$,
 $\text{ClSiCH}_3^+ 78(6)$, $\text{SiCl}^+ 63(9)$, $\text{SiC}^+ 40(100)$

Darstellung von Silacyclohexan



Darstellung von 1-Benzyl-1-methylsilacyclohexan



Die Grignardverbindung erhält man durch Reaktion von 12,1g (0,07Mol) Benzylbromid mit 2g (0,08Mol) Magnesium in 50ml Diäthyläther. Der Umsatz beträgt 85%; das Produkt ist allerdings, wie später festgestellt wurde, mit 12% Dibenzyl verunreinigt.

Zum Benzylmagnesiumbromid werden 10g (0,067Mol) 1-Methyl-1-chlorsilacyclohexan schnell zugegeben (nach Zugabe der ersten Tropfen erfolgte keine sichtbare Reaktion).

Die graue Farbe der Grignardverbindung hellt sich nach 2-4 Std. Rückfluß leicht auf. Die Umsetzung wird nach 22 Std. Reaktionszeit abgebrochen. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgt analog zu den vorhergegangenen Versuchen.

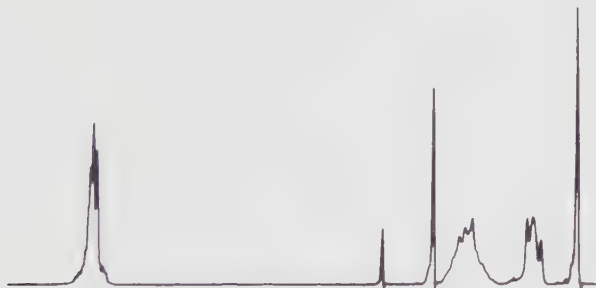
Ausbeute: 7,1g (51,6%)

Sdp.: 72°C / 0,3 Torr

Die Abtrennung des Dibenzyls (12% laut ^1H -NMR-Spektrum) gelingt weder destillativ (Unterschied der Siedepunkte 2°C)

noch durch Ausfrieren der Verbindung, da sich das Produkt sehr gut in 1-Benzyl-1-methylsilacyclohexan löst. Durch Destillation an einer Spaltrohrkolonne (60 theoretische Böden) läßt sich die Dibenzylmenge auf 5% reduzieren. Bei den nachfolgenden Chlorierungen ist dieser Anteil berücksichtigt worden.

^1H -NMR-Spektrum:



δ = 0,2 ppm (CH_3 -Protonen)

δ = 0,9 ppm (CH_2 -Si-Protonen)

δ = 1,8 ppm (CH_2 -Ringprotonen)

δ = 2,3 ppm (CH_2 -Protonen)

δ = 7,3 ppm (Phenylprotonen)

(δ = 3,1 ppm und δ = 7,25 ppm Dibenzyl)

Massenspektrum(m/e): M^+ 204(45), M^+ (Dibenzyl) 182(11),

$(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_3^+$ 113(100), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ 91(30),

$(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3^+$ 85(58), SiCH_3^+ 43(20)

Dichlorierung von 1,1-Dichlorsilacyclohexan



In einem 100ml-Zweihalskolben, ausgerüstet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührstab, werden 10g (0,059Mol) 1,1-Dichlorsilacyclohexan mit 16g (0,119Mol) Sulfurylchlorid bei einer Ölbadtemperatur von 70°C umgesetzt. Die Reaktion beginnt augenblicklich, was an den entstehenden Gasen festzustellen ist. Die Umsetzung wird nach 25 Std. abgebrochen. Die entstandenen Produkte werden an einer Spaltrohrkolonne (60 theoretische Böden, Rücklaufverhältnis 100:1) destilliert.

Ausbeute: 12,6g (90%)

Sdp.: 120-124°C / 16 Torr

Das Gemisch enthält im wesentlichen (83%) drei Verbindungen: 1,1,2,2-Tetrachlorsilacyclohexan, 1,1,3,3-Tetrachlorsilacyclohexan und 1,1,4,4-Tetrachlorsilacyclohexan. Der Rest besteht aus höher chlorierten Substanzen, die sich auf Grund der unterschiedlichen Schmelzpunkte leicht abtrennen lassen.

¹H-NMR-Spektrum: Multiplett δ = 2,8 ppm
 Multiplett δ = 1,8 ppm
 Multiplett δ = 1,1 ppm

Da kein Signal bei δ = 4,5 ppm und δ = 3,6 ppm erscheint,

was einem Proton C-CHCl-C bzw. C-CHCl-Si entsprechen würde, können Verbindungen dieser Art ausgeschlossen werden.

Massenspektrum(m/e): M^+ 238(20), $C_3H_4Cl_2SiCl_2^+$ 210(13,2),
(CHCl) $_2SiCl_2^+$ 196(11,9), $CCl_2SiCl_2^+$ 182(2,6),
 $CH_2SiCl_2^+$ 114(9,3), $SiCl_2^+$ 100(6,9),
 $SiCl^+$ 63(6,9), SiC^+ 40(100)

Dibromierung von 1,1-Dichlorsilacyclohexan



In einem 100ml-Zweihalskolben, ausgerüstet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührstab, werden 10g (0,059Mol) 1,1-Dichlorsilacyclohexan mit 21g (0,118Mol) N-Bromsuccinimid in 50ml Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Die Reaktionsdauer beträgt zirka 12 Stunden. Nach der Abtrennung von restlichem NBS und Succinimid wird die Lösung über eine 20cm lange Vigreuxkolonne destilliert.

Ausbeute: 12,5g (65%)

Ein genauer Siedepunkt konnte nicht bestimmt werden, da die Substanzen teilweise schon fest sind. Diese lösen sich sehr gut in den flüssigen Produkten. Das ^1H -NMR-Spektrum weist auf ein Isomerengemisch hin (ähnlich der Dichlorierung). Eine eindeutige Interpretation ist jedoch nicht möglich.

1:1-Chlorierung von 1,1-Dichlorsilacyclohexan



Die Darstellung erfolgt analog zur Dichlorierung.

Ausbeute: 11,3g (50%)

Sdp.: 90-92°C / 24 Torr

^1H -NMR-Spektrum: Multipllett $\delta = 1,2$ ppm
 Multipllett $\delta = 1,7$ ppm
 Tripllett $\delta = 3,6$ ppm
 Multipllett $\delta = 4,5$ ppm

Massenspektrum(m/e): M^+ 214(35), $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClSiCl}_2^+$ 186(28),
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClSiCl}_2^+$ 172(25,2), CHClSiCl_2^+ 158(5,6),
 SiCl_2^+ 100(7,6), SiCl^+ 63(7,6), Si^+ 40(100)

1:1-Chlorierung von 1-Methyl-1-chlorsilacyclohexan



Die Darstellung erfolgt analog zur Dichlorierung. In diesem, wie auch im vorigen Fall, entsteht ein Gemisch aller nur möglichen Isomeren. Dabei überwiegt mit ca. 60% das β -Isomere.

Ausbeute: 11,3g (45%)

Sdp.: 86-88°C / 25 Torr

^1H -NMR-Spektrum: Singulett $\delta = 0,2$ ppm
Multiplett $\delta = 1,2$ ppm
Multiplett $\delta = 1,8$ ppm
Triplett $\delta = 3,6$ ppm
Multiplett $\delta = 4,4$ ppm

Massenspektrum(m/e): M^+ 184(27,3), $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClSi}(\text{Cl})\text{CH}_3^+$ 156(21,8),
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClSi}(\text{Cl})\text{CH}_3^+$ 142(19,6), $\text{CHClSi}(\text{Cl})\text{CH}_3^+$ 128
(4,4), CH_3SiCl^+ 78(3), SiCl^+ 63(1,8), Si^+ 40(100)

Gaschromatographische Trennung von 1-Methyl-1,2- und
1-Methyl-1,3-dichlorsilacyclohexan

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten auf einem Gerät der Firma Perkin-Elmer, Modell F 20 H. Der Helium-Trägergasstrom hatte eine Geschwindigkeit von 36ml/min. Die Temperatur des Injektors betrug 150°C , die des Detektors 200°C . Die Einspritzmenge wurde von 1-4 μl variiert. Die Trennung des Gemisches war auf folgenden Säulen nicht erfolgreich:

Apiezon L, Apiezon M, Belegung 3% bzw. 10% auf Firebrick (30-60 mesh), OV17 (Silicongummi), Belegung 3% auf Chromosorb W (80-100 mesh), SE 52 (Silicongummi), Belegung 5% auf Chromosorb W (80-100 mesh), DC 550 (Siliconöl), Belegung 3% auf Chromosorb W (80-100 mesh). Die Säulentemperatur wurde von 80 - 150°C variiert. Die

Säulenlänge betrug in allen Fällen zwei Meter.

Die Trennung von 1-Methyl-1,2- bzw. 1-Methyl-1,3-dichlorsilan gelang schließlich auf einer mit 4% Tri-cresylphosphat auf Firebrick C 22 (80-100 mesh) belegten Säule.

1-Methyl-1,2-dichlorsilacyclohexan:

Retentionszeit: 43 Minuten

Massenspektrum(m/e): M^+ 184(34), $C_3H_5ClSi(Cl)CH_3^+$ 156 (29), $CHClSi(Cl)CH_3^+$ 128(28), $ClSiCH_3^+$ 78 (10), $SiCl^+$ 63(7,5), SiC^+ 40(100)

1-Methyl-1,3-dichlorsilacyclohexan:

Retentionszeit: 39 Minuten

Massenspektrum(m/e): M^+ 184(65), $C_3H_5ClSi(Cl)CH_3^+$ 156 (42), $C_2H_3ClSi(Cl)CH_3^+$ 142(17), $C_2H_3ClSiCl^+$ 127(8,7), $CH_2Si(Cl)CH_3^+$ 92(4,5), $ClSiCH_3^+$ 78(14,2), $SiCl^+$ 63(11,6), SiC^+ 40(100)

Säulenchromatographische Trennung von 1-Methyl-1,2- und 1-Methyl-1,3-dichlorsilacyclohexan

Die zur Trennung benutzte Quarzsäule hat eine Länge von 1,5m bei einem Durchmesser von 2,5cm. Die gesamte Anlage (Vorratsbehälter, Säule und Auffanggefäß) wird während der Versuchszeit ständig unter Argon gehalten. Zur Erkennung der Substanzen dienen 3g Fluoreszenzindikator F 254, mit dem das Säulenmaterial versetzt wird. Die

Trennversuche auf Aluminiumoxid (aktiv, neutral, Aktivitätsstufe I) und Kieselgel 60 (30-70 mesh) mit Methylenchlorid, Pentan oder Acetonitril als Laufmittel schlugen fehl.

Wird Kieselgel 60 (70-230 mesh, silyliert) als feste Phase mit Acetonitril als Laufmittel benutzt, so kann bei einer Tropfgeschwindigkeit von dreißig Tropfen pro Minute eine Trennung erzielt werden. Die zuerst erscheinende Substanz ist 1-Methyl-1,3-dichlorsilacyclohexan.

^1H -NMR-Spektrum:

Singulett δ	= 0,3 ppm
Singulett δ	= 0,4 ppm
Multiplett δ	= 0,9 ppm
Multiplett δ	= 1,7 ppm
Quintett δ	= 4,3 ppm

^1H -NMR-Spektrum von 1-Methyl-1,2-dichlorsilacyclohexan:

Singulett δ	= 0,3 ppm
Singulett δ	= 0,5 ppm
Multiplett δ	= 0,9 ppm
Multiplett δ	= 2,1 ppm
Triplett δ	= 3,4 ppm

Die Massenspektren sind identisch mit den vorher angegebenen (siehe gaschromatographische Trennung).

Hochdruck-Flüssig-Chromatographie

Die Trennung des Gemisches (siehe oben) wurde auf silyliertem Kieselgel (60-230 mesh) bei einer Säulenlänge von 280mm versucht. Da als Laufmittel jedoch nur Methanol/Wasser (70%/30%) zur Verfügung stand, konnten außer Siloxanen keine weiteren Produkte isoliert werden. Die wahrscheinlich ebenfalls gebildeten Polymeren waren vom Säulenmaterial nicht mehr abzuwaschen.

Pyrolyse des monochlorierten Silacyclohexangemisches

Die Pyrolysen der verschiedenen Produkte werden alle unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Deshalb sei das Verfahren am Beispiel des monochlorierten 1,1-Dichlorsilacyclohexans erläutert.

Die Pyrolyseapparatur besteht aus einem mit Glasplittern gefüllten Reaktionsrohr von 60cm Länge bei einem Durchmesser von 1,5cm, einem elektrisch beheizten Ofen mit Thermofühler, einem Tropftrichter mit Druckausgleich und einer Auffangfalle, die gekühlt wird (-130°C).

Der Aufbau der Anlage erfolgt senkrecht, so daß die zu pyrolysierende Verbindung zugetropft werden kann. Die Kontaktzeit beträgt sechs Sekunden bei

einer Ofentemperatur von 520°C, die Länge der Heizzone 45cm. 5g an monochloriertem 1,1-Dichlorsilacyclohexan können innerhalb einer Stunde pyrolysiert werden.

Ausbeute: 2,8g (56%)

Die Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgt durch Fraktionierung an einer Vakuumapparatur und anschließender Destillation über eine Spaltrohrkolonne.

Folgende Verbindungen können isoliert werden:

1,1,1-Trichlorsilahex-2-en (0,59g, 21%), 1,1,1-Trichlorsilahex-3-en (0,36g, 13%), 1,1,1-Trichlorsilahex-4-en (0,34g, 12%), 1,1,1-Trichlorsilahex-5-en (1,5g, 54%).

Die Charakterisierung dieser Verbindungen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und Massenspektroskopie ist eindeutig. Die möglichen cis-, trans-Isomeren wurden nicht aufgetrennt. Die Spektren sind mit den in der Literatur angegebenen gut im Einklang³⁴⁾.

Darstellung von 1,5-Diphenylpenta-1,4-dien



In einem 1l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 22,9g (0,125Mol) ω -Bromstyrol mit 3,3g (0,136Mol) Magnesium in 500ml Tetrahydrofuran umgesetzt (die in Diäthyläther ausgeführte Reaktion liefert sehr schlechte Ausbeuten). Die hohe Verdünnung ist wegen des sonst übermäßig großen Anteils an 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien, das aus einer Nebenreaktion entsteht, notwendig.

Man löst 24,7g (0,125Mol) Cinnamylbromid in 100ml Tetrahydrofuran und tropft diese Lösung langsam zu der Grignardverbindung. Kräftiges Rühren ist hierbei unbedingt erforderlich! Die entstehenden Magnesiumsalze fallen meistens wegen der großen Verdünnung (Übersättigung) nicht aus.

Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit 400ml Wasser (Ammoniumchlorid gepuffert) versetzt. Das entstandene Magnesiumbromid löst sich vollständig darin auf. Ein zuerst ausfallender Feststoff löst sich wieder in Tetrahydrofuran.

Die Hauptmenge an THF wird nach Abtrennung der wässrigen Phase bei Normaldruck abdestilliert. Man

nimmt den Rückstand in Pentan auf; dabei bleibt als Feststoff 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien zurück (Fp.: 149,5°C; die Charakterisierung erfolgte durch ^1H -NMR- und Massenspektrum).

Das Isomerengemisch (trans-,trans; cis-,cis-; cis-,trans-) des 1,5-Diphenylpenta-1,4-diens wird nach Trocknung mittels Magnesiumsulfat im Vakuum (0,04 Torr) über eine Vigreuxkolonne destilliert.

Ausbeute: 17g (62%)

Sdp.: 151°C / 0,04 Torr

^1H -NMR-Spektrum:	Triplett	$\delta = 3,1$ ppm
	Triplett	$\delta = 3,3$ ppm
	Multiplett	$\delta = 4,1$ ppm
	Multiplett	$\delta = 5,7$ ppm
	Multiplett	$\delta = 6,2-6,9$ ppm
	Multiplett	$\delta = 7,2$ ppm

Massenspektrum(m/e): M^+ 220(10), $\text{C}_{16}\text{H}_{14}^+$ 206(25),
 $\text{C}_{15}\text{H}_{11}^+$ 191(11), $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$ 178(4), $\text{C}_{12}\text{H}_9^+$ 165(5),
 $\text{C}_{12}\text{H}_8^+$ 152(2), C_9H_9^+ 117(95), C_9H_7^+ 115(80),
 C_7H_7^+ 91(76), C_6H_5^+ 77(100), C_5H_5^+ 65(11),
 C_5H_3^+ 63(28), C_4H_3^+ 51(34), C_3H_3^+ 39(100)

Umsetzung von 1,5-Diphenylpenta-1,4-dien mit Benzyl-
methylsilan

In einem 1l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 6g (0,027Mol) 1,5-Diphenylpenta-1,4-dien und 0,5g Hexachlorplatin(IV)-säure in 600ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt.

Innerhalb einer halben Stunde tropft man 3,7g (0,027Mol) Benzylmethylsilan, in 100ml CCl_4 gelöst, unter kräftigem Rühren hinzu. Die Reaktion wird nach sechs Stunden abgebrochen.

Bei der Aufarbeitung der Substanzen konnten jedoch nur Polymere nachgewiesen werden. Wird als Katalysator Kupfer(I)-chlorid benutzt, so findet gar keine Reaktion statt; das Dien kann quantitativ zurückgewonnen werden.

Darstellung von 1,5-Diphenylpenta-1,4-dien

In einem 500ml-Kolben, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 31,8g (0,292Mol) Äthylbromid mit 8g (0,329Mol) Magnesium zu einer Grignardverbindung umgesetzt. Diese wird nach Vakuumfiltration für die weiteren Reaktionen benutzt.



In einem 1l-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehen ist, werden 30g (0,294Mol) Phenylacetylen mit zwei Gramm Kupfer(I)-chlorid als Katalysator in 200ml Tetrahydrofuran vorgelegt.

Dazu läßt man die oben dargestellte Grignardverbindung langsam zutropfen. Die Reaktion ist gut an dem entstehenden Äthan zu verfolgen.

Nach beendeter Zugabe rührt man noch eine halbe Stunde nach und setzt dann die weitere Umsetzung im selben Kolben fort.

57,3g (0,294Mol) Phenylpropargylbromid⁸⁵⁾, gelöst in 50ml Tetrahydrofuran, gibt man zu der Grignardverbindung. Anschließend wird das Gemisch eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung ist auf verschiedenen Wegen möglich. Die besten Ausbeuten werden jedoch erzielt, wenn man die Magnesiumsalze in angesäuertem Wasser löst, mit Äther extrahiert, mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, über Magnesiumsulfat trocknet, das Äther/THF-Gemisch bei Normaldruck abdestilliert und anschließend die Substanzen im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 19g (37,4%)

Sdp.: 168-170°C / 0,2 Torr

Fp.: 45-45,5°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: Singulett $\delta = 3,5 \text{ ppm}$
 Multiplett $\delta = 7,0-7,5 \text{ ppm}$

Massenspektrum(m/e): $\text{M}^+ 216(100)$, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}^+ 190(5)$,
 $\text{C}_{11}\text{H}_7^+ 139(1,2)$, $\text{C}_9\text{H}_7^+ 115(2,3)$, $\text{C}_7\text{H}_7^+ 91(0,3)$,
 $\text{C}_6\text{H}_5^+ 77(1,2)$

Darstellung von 1-Phenylpenta-1,4-diin

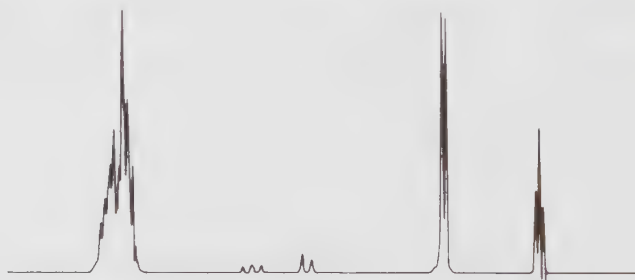


Die Darstellung erfolgt analog zum 1,5-Diphenylpenta-1,4-diin.

Ausbeute: 30,8g (54,8%)

Sdp.: 66°C / 0,25 Torr

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$:



δ = 1,8 ppm (acetylenisches Proton)

δ = 2,9 ppm (Methylenprotonen)

δ = 6,7-7,2 ppm (Phenylprotonen)

δ = 4,6 und 5,3 ppm (Allenprotonen)

Massenspektrum(m/e): M^+ 140(80), $C_{11}H_7^+$ 139(100),
 $C_9H_6^+$ 114(8,5), $C_7H_7^+$ 91(7), $C_7H_5^+$ 89(6,8),
 $C_6H_5^+$ 77(2), $C_5H_3^+$ 63(12), $C_4H_3^+$ 51(5),
 $C_3H_3^+$ 39(4)

Darstellung von Hexa-1,4-diin



Die Umsetzung erfolgt analog zum 1,5-Diphenylpenta-1,4-diin. Zur Darstellung der Grignardverbindung des Methylacetylen wird allerdings ein Überschuß dieser Verbindung benötigt, da es sich bei ihr um ein Gas handelt.

Ausbeute: 22,2g (42,9%)

Sdp.: 54°C / 120 Torr

Massenspektrum(m/e): M^+ 78(80), $C_6H_5^+$ 77(100),
 $C_4H_5^+$ 52(7), $C_3H_3^+$ 39(3,5)

^1H -NMR-Spektrum:



δ = 1,6 ppm (Methylprotonen)

δ = 1,8 ppm (acetylenisches Proton)

δ = 2,9 ppm (Methylenprotonen)

Umsetzung von 1-Phenylpenta-1,4-diin mit Benzylmethylsilan

In einem 250ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rückflußkühler, Rührer und Gaseinleitungsrohr, werden 5g (0,035Mol) 1-Phenylpenta-1,4-diin mit 4,9g (0,035Mol) Benzylmethylsilan in 200ml Tetrahydrofuran umgesetzt.

Als Katalysator dient Platin, das mit 15% Belegung auf Asbest als Trägermaterial eingesetzt wird (andere Katalysatoren, wie z.B. CuCl , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Pt/C , Pd/C und Pt/SiO_2 , geben entweder keine Reaktion (CuCl , Pd/C) oder wirken nur sehr schlecht).

Die Reaktion ist nach 60 Stunden beendet. Das Signal

der im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennenden Si-H-Gruppe verändert sich durch weitere Umsetzung nicht mehr (siehe auch Seite 28).

Ausbeute: 9,5g (96%)

^1H -NMR-Spektrum: δ = 0,0 ppm (Überlagerung von Singulett und Dublett CH_3Si , CH_3SiH)

$J_{\text{SiH-CH}} = 8 \text{ Hz}$

Triplet	δ = 1,8 ppm (acetylenisches Proton)
Multiplett	δ = 2,1 ppm ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -Protonen)
Multiplett	δ = 3,0 ppm (Methylenprotonen)
Multiplett	δ = 4,0 ppm (SiH-Protonen)
Multiplett	δ = 5,2 und 5,85 ppm (Olefine)
Multiplett	δ = 6,8-7,4 ppm (Phenylprotonen)

Massenspektrum(m/e): M^+ 276(80), $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Si}^+$ 261(13),
 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Si}^+$ 248(3), $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Si}^+$ 237(35), $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Si}^+$ 235(28),
 $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Si}^+$ 185(100), $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Si}^+$ 183(78), $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Si}^+$ 169(30),
 $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Si}^+$ 159(55), $\text{C}_9\text{H}_9\text{Si}^+$ 145(90), C_9H_7^+ 115(63),
 C_8H_9^+ 105(49), C_7H_7^+ 91(85), CH_3Si^+ 43(82)

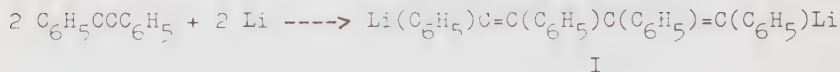
Auf Grund der vielen metastabilen Peaks konnte gezeigt werden, daß im wesentlichen vier Abbaumechanismen für die Erklärung des Massenspektrums berücksichtigt werden müssen. Dabei überwiegt deutlich die zuerst erfolgende Abspaltung eines Benzylrestes.

Die Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Octamethylcyclotetrasiloxan) ergab einen Wert von 966.

Das läßt auf eine tri- bzw. tetramere Verbindung schließen.

Beim Aufheizen dieses Produktes im Vakuum kann keine leichtflüchtige Substanz isoliert werden. Man erhält ein kautschukähnliches Polymeres, das in keinem gängigen Lösungsmittel aufzunehmen ist.

Darstellung von 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-
silacyclohexa-2,4-dien



In einem 250ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr, werden 9g (0,05Mol) Diphenylacetylen in 40ml Diäthyläther gelöst.

Man gibt 1g (0,14Mol) Lithiumspäne hinzu und rührt das Gemisch kräftig über einen Zeitraum von zwei Stunden. Nach 15 Minuten erwärmt sich der Kolben und ein roter Feststoff beginnt auszufallen. Nach zwei Stunden ist die Reaktion beendet.

Die restlichen Lithiumstückchen werden mittels Pinzette aus dem Kolben entfernt und das entstandene

1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dien wird sofort mit 4,2g (0,025Mol) Chlormethyl-dimethyl-chlor-silan, gelöst in 100ml Tetrahydrofuran, umgesetzt.

Nach beendeter Reaktion destilliert man das Lösungsmittel bei Normaldruck ab und kristallisiert die entstandenen Kristalle aus Schwefelkohlenstoff/Pentan um.

Ausbeute: 4,5g (42%)

Fp.: 163-164°C

^1H -NMR-Spektrum:



- δ = 0,2 ppm (Methylprotonen)
- δ = 2,2 ppm (Methylenprotonen)
- δ = 7,0-7,3 ppm (Phenylprotonen)

^{29}Si -NMR-Spektrum: δ = - 9,0 ppm

Das Spektrum wurde protonenentkoppelt aufgenommen.

Massenspektrum(m/e): M^+ 428(85), Silabenzolkation 413(0,02),
 $M^+-Si(CH_3)_2$ 370(10), $C_6H_5Si(CH_3)_2^+$ 135(100)

Die Metallierung des Produktes erfolgt bei Raumtemperatur in Pentan mittels n-Butyllithium. Es entsteht ein tiefrot gefärbter Feststoff, der nur in Hexamethylphosphorsäuretriamid geringfügig löslich ist.

^1H -NMR-Spektrum: Singulett δ = 0,0 ppm
Multiplett δ = 6,8-7,4 ppm
Dublett δ = 2,5 ppm (HMPT)

Versuch einer Darstellung von 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien

Die Copyrolyse von Hexachlordisilan und Dicyclopentadien wird bei einer Temperatur von 560°C und einer Kontaktzeit von vier Sekunden durchgeführt. Die Heizzone hat eine Länge von 45cm, der Durchmesser des Reaktionsrohres beträgt 1,3cm.

Das mit Bimsstein gefüllte Rohr wird in den senkrecht stehenden Ofen eingeführt und mit einem Tropftrichter, in dem sich ein Gemisch von 10g (0,038Mol) Hexachlordisilan und 20g (0,15Mol) Dicyclopentadien befindet, verbunden.

Die entstehenden Produkte fängt man in einer auf - 130°C gekühlten Falle auf; diese ist über ein Fallen-

system an eine Vakuumapparatur angeschlossen.

Die gesamte Anlage ist vor Beginn der Umsetzung sehr gut auszuheizen.

In der gekühlten Falle fängt man ein Gemisch von höheren Chlorsilanen und Produkt ab. Die leichtflüchtigen Substanzen werden in eine zweite Falle gezogen; anschließend reinigt man sie durch fraktionierte Kondensation.

Als Hauptprodukt entsteht bei dieser Reaktion, neben Spuren an 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien, 3,3-Dichlor-3-silatricyclo [6.2.1.0^{2,7}] undeca-5,9-dien.

Ausbeute: 6,7g (77,9% bezogen auf Si₂Cl₆)

¹H-NMR-Spektrum: Triplett δ = 1,1 ppm
 Duplett δ = 1,7 ppm (breit)
 Multiplett δ = 3,2 ppm
 Multiplett δ = 5,7 ppm
 Multiplett δ = 5,8-6,2 ppm
 Multiplett δ = 7,2 ppm

²⁹Si-NMR-Spektrum: δ = - 6,13 ppm

Massenspektrum: M⁺ 232(10), C₅H₆SiCl₂⁺ 166(97),
 C₁₀H₁₀⁺ 130(95), C₅H₆⁺ 66(100)

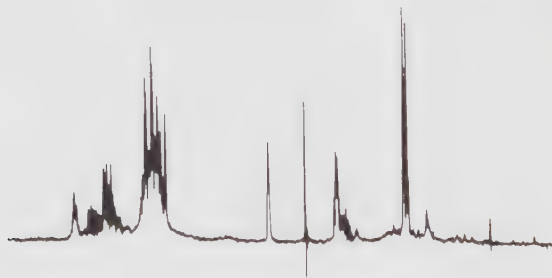
Darstellung von 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien

Die Umsetzung erfolgt wie vorher beschrieben. Statt Dicyclopentadien wird frisch destilliertes Cyclopentadien eingesetzt. Während der Copolyolyse ist gelegentlich Vakuum (600 Torr) zu ziehen, da sonst die Apparatur durch Chlorwasserstoffgas gesprengt wird.

Ausbeute: 6,7g (41%)

Sdp.: 83°C / 95 Torr

^1H -NMR-Spektrum (mit 10% Dimerem verunreinigt):



δ = 2,2 ppm (Methylenprotonen)

δ = 6,1 ppm (Olefine; 2,4,5-Stellung)

δ = 6,8 und 7,0 ppm (Olefin)

^{29}Si -NMR-Spektrum: δ = + 10,44 ppm

Massenspektrum(m/e): M^+ 166(80), $\text{C}_5\text{H}_6\text{SiCl}^+$ 129(26),

$C_5H_4SiCl^+$ 103(8), CH_2SiCl^+ 77(30), $C_5H_6^+$ 66(100), $SiCl^+$ 63(95)

Das Massenspektrum der dimeren Verbindung ist bis auf den Molekülpeak bei $M^+ = 330(17)$ mit dem der monomeren Substanz identisch.

^{29}Si -NMR-Spektrum: $\delta = -6,14$ ppm

Darstellung von Silacyclohexa-2,4-dien

In einem 100ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 2g (0,052Mol) Lithiumalanat in 50ml Diäthyläther vorgelegt.

Dazu tropft man langsam 8,2g (0,05Mol) 1,1-Dichlor-silacyclohexa-2,4-dien, gelöst in 20ml Diäthyläther. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige Lithiumalanat mit Wasser zersetzt. Man trennt die ätherische Phase ab, trocknet sie mit Magnesiumsulfat und destilliert anschließend das Lösungsmittel bei Normaldruck ab. Das erhaltene Rohprodukt wird über eine 20cm lange Vigreuxkolonne destilliert.

Ausbeute: 4,5g (94,5%)

Sdp.: 98°C / 760 Torr

Massenspektrum(m/e): M^+ 96(80), $C_5H_7Si^+$ 95(47),
 $C_5H_6^+$ 66(100)

Umsetzung von 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien mit
Methylolithium und p-Toluolsulfonylazid

In einem 100ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 6,7g (0,04Mol) 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien in 50ml Pentan vorgelegt.

Die Lösung wird auf -78°C abgekühlt und anschließend mit 2,7g (0,123Mol) Methylolithium versetzt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden läßt man langsam auf Raumtemperatur auftauen.

Im selben Kolben setzt man das Lithiumprodukt sofort mit 8g (0,04Mol) p-Toluolsulfonylazid um. Nach beendeter Reaktion wird die gesamte Mischung in angesäuertes Wasser geschüttet. Die organische Phase wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel zieht man im Vakuum (400 Torr) ab.

Die erhaltene Verbindung hat eine tiefrote Farbe. Der Schmelzpunkt beträgt -30°C . Im festen Zustand ist die Substanz gelb.

Bei der folgenden Vakuumdestillation (Ölbadtemperatur 120°C) zersetzte sich dieses Produkt unter Stickstoffabspaltung. Der polymere Rückstand wurde massenspektroskopisch untersucht.

Massenspektrum(m/e): M^+ 122(20), $\text{C}_6\text{H}_7\text{Si}^+$ 107(4), $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 58(11,4), SiCH_3^+ 43(14,8), SiC^+ 40(100)

E. ZUSAMMENFASSUNG

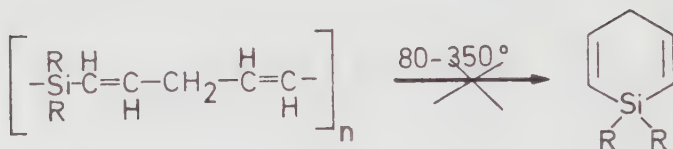
Durch Dichlorierung bzw. -bromierung von 1,1-Dichlor-silacyclohexan gelangt man im wesentlichen zu einem Gemisch der 1,1,2,2-, 1,1,3,3- und 1,1,4,4-Isomeren. Eine Trennung ist wegen der ähnlichen physikalischen Eigenschaften nicht möglich. Die Identifizierung der Mischung mittels ^1H -NMR- und Massenspektrum ist auf Grund der chemischen Verschiebung bzw. der Chlor-isotopenaufspaltung jedoch eindeutig.

Die Monochlorierung von 1-Methyl-1-chlorsilacyclohexan ergibt als Hauptprodukt stets β -substituierte Verbindungen. Eine Trennung von 1-Methyl-1,2-dichlor-silacyclohexan und 1-Methyl-1,3-dichlorsilacyclohexan ist mit Hilfe der Säulenchromatographie gelungen; wegen der geringen Ausbeute und des hohen Zeitaufwandes ist diese Methode im präparativen Maßstab nicht zu nutzen.

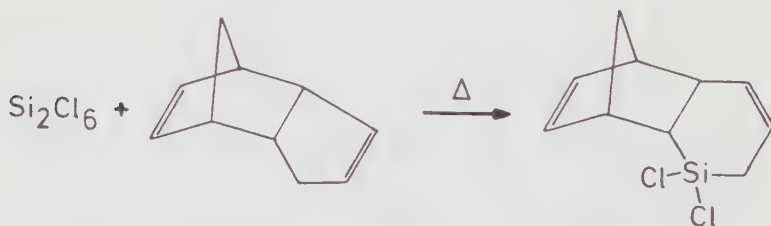
Bei der Pyrolyse des monochlorierten Isomerengemisches findet Ringöffnung statt, bedingt durch überwiegend vorhandenes β -Chlorsilacyclohexan.

Die Umsetzungen von 1,5-Diphenylpenta-1,4-dien bzw. 1,4-Pentadiinen mit Dialkylsilanen unter Platin-katalyse liefern lineare, oligomere Produkte, die sowohl ^1H -NMR- als auch massenspektroskopisch identifiziert wurden. Im Gegensatz zu entsprechenden Zinnverbindungen lassen sie sich nicht zu den gesuchten

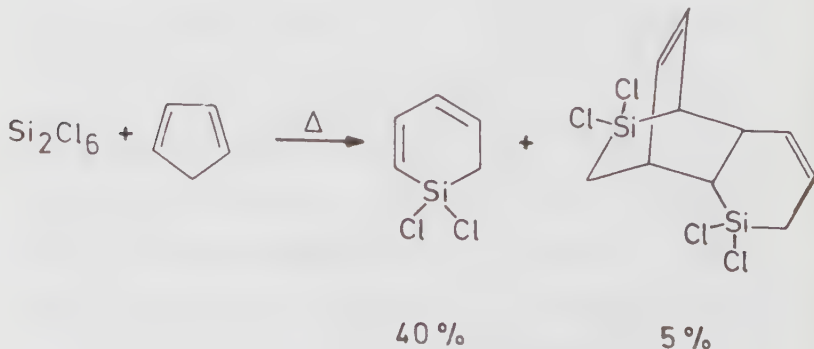
cyclischen Verbindungen depolymerisieren.



Die Reaktion von Silylenen mit Dicyclopentadien liefert je nach Dicyclopentadienmenge 50-90% an 3,3-Dichlor-3-silatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-5,9-dien.



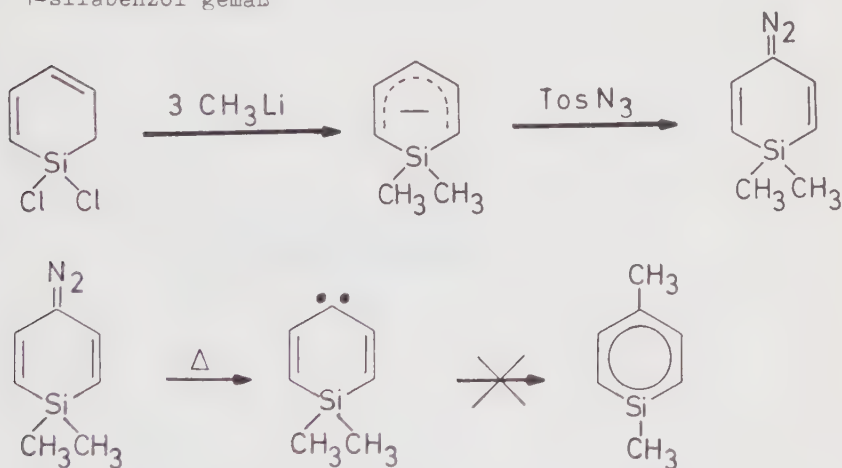
Wird statt Dicyclopentadien die monomere Verbindung eingesetzt, erhält man in 40%iger Ausbeute 1,1-Dichlor-silacyclohexa-2,4-dien. Ferner bildet sich 2,2,6,6-Tetrachlor-2,6-disilatricyclo[6.2.2.0^{5,10}]dodeca-8,11-dien.



Die Substanzen wurden mittels ^{29}Si -FT-NMR-, ^1H -NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert.

Die Umsetzung von 1,1-Dichlorsilacyclohexa-2,4-dien mit Lithiumalanat ergibt in 85%iger Ausbeute Silacyclohexa-2,4-dien.

Der Versuch zur Darstellung von 1,4-Dimethyl-1-silabenzol gemäß



schlug fehl. Bei der Aufarbeitung des 1,1-Dimethyl-4-diazo-1-silacyclohexa-2,5-diens zersetzt sich diese Substanz unter Stickstoffabspaltung. Das gewünschte 1,4-Dimethylsilabenzol läßt sich nicht nachweisen. Das Massenspektrum des polymeren Rückstandes, der wegen seiner Unlöslichkeit nicht weiter untersucht werden konnte, zeigt allerdings ein Bruchstück $\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ (122) mit der relativen Häufigkeit von 20%.

F. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) W.B. Hart
Rep. Brit. Assoc. 661 (1887)
- 2) R.R. Widdowson
J. Chem. Soc. (London) 956 (1926)
- 3) A. Bygden
Ber. 48, 1236 (1915)
- 4) G. Gruttner, M. Wiernik
Ber. 48, 1474 (1915)
- 5) R. West
J. Amer. Chem. Soc. 76, 6012 (1954)
- 6) R.A. Benkeser, R.F. Grossman, G.M. Stanton
J. Amer. Chem. Soc. 83, 5029 (1961)
- 7) R.A. Benkeser, R.F. Grossman, G.M. Stanton
J. Amer. Chem. Soc. 84, 4728 (1962)
- 8) R.A. Benkeser, Y. Nagai, J.L. Noe, R.F. Cunico,
P.H. Grund
J. Amer. Chem. Soc. 86, 2446 (1964)
- 9) R.A. Benkeser, J.L. Noe, Y. Nagai
J. Org. Chem. 30, 378 (1964)
- 10) A.J. Ashe
J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971)
- 11) A.J. Ashe
J. Amer. Chem. Soc. 93, 6690 (1971)
- 12) A.J. Ashe, P. Shu
J. Amer. Chem. Soc. 93, 1804 (1971)
- 13) A.J. Ashe
J. Amer. Chem. Soc. 94, 7596 (1972)

- 14) A.J. Ashe
Tetrahedron Lett. 6, 415 (1976)
- 15) C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A.J. Ashe,
D.T. Clark, U.T. Cobley, D. Kilcast, I. Scanlan
J. Amer. Chem. Soc. 95, 928 (1973)
- 16) J. Bastide, E. Heilbronner, J.P. Maier, A.J. Ashe
Tetrahedron Lett. 6, 411 (1976)
- 17) N.S. Nametkin, V.M. Vdovin, L.E. Guselnikov,
V.I. Zavyalov
Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. 589 (1966)
- 18) N.S. Nametkin, L.E. Guselnikov, V.M. Vdovin,
P.L. Grinberg, V.I. Zavyalov, V.D. Oppengeim
Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 171, 630 (1966)
- 19) L.E. Guselnikov, M.C. Flowers
Chem. Commun. 864 (1967)
- 20) M.C. Flowers, L.E. Guselnikov
J. Chem. Soc. B 419, 1396 (1968)
- 21) N.S. Nametkin, R.L. Ushakova, L.E. Guselnikov
E.D. Babich, V.M. Vdovin
Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. 1676 (1970)
- 22) N.S. Nametkin, L.E. Guselnikov, E.A. Volnina,
E.N. Burdasov, V.M. Vdovin
Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 214, 818 (1974)
- 23) I.M.T. Davidson, C.A. Lambert
J. Chem. Soc. A 882 (1971)
- 24) R. Walsh
J. Organomet. Chem. 38, 245 (1972)

- 25) T.J. Barton, C.L. McIntosh
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 861 (1972)
- 26) N. Ya. Cherniak, R.A. Khmel'nikskiy, T.V. Diakova
V.M. Vdovin, T.N. Arkhipova
Zh. Obshch. Khim. 36, 96 (1966)
- 27) R.D. Bush, C.M. Golnio, D.N. Roark, L.H. Sommer
J. Organomet. Chem. 59, C 17 (1973)
- 28) N.S. Nametkin, L.E. Guselnikov, R.L. Ushakova,
V.M. Vdovin
Izv. Akad. Nauk., SSSR, Ser. Khim. 1840 (1971)
- 29) N.S. Nametkin, L.E. Guselnikov, R.L. Ushakova,
V.M. Vdovin
Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 201, 1365 (1971)
- 30) L.E. Guselnikov, N.S. Nametkin, V.M. Vdovin
Acc. Chem. Res. 8, 18 (1975)
- 31) D.N. Roark, L.H. Sommer
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 167 (1973)
- 32) G.J.D. Peddle, D.N. Roark, A.M. Good, S.G. McGeachin
J. Amer. Chem. Soc. 91, 2807 (1969)
- 33) D. N. Roark, G.J.D. Peddle
J. Amer. Chem. Soc. 94, 5837 (1972)
- 34) R.A. Benkeser, R.F. Cunico
J. Organomet. Chem. 4, 284 (1965)
- 35) D. Wittenberg, H. Gilman
J. Amer. Chem. Soc. 80, 2677 (1958)
- 36) H. Gilman, R.A. Tomasi
J. Amer. Chem. Soc. 81, 137 (1959)

- 37) H. Gilman, O.L. Marrs
Chem.&Ind. (London) 208 (1961)
- 38) A.D. Petrov, I.M. Gverdtsiteli, K.I. Cherkezishvili
Chem. Abstr. 56, 7345 (1962)
- 39) R.J. Fessenden, W.D. Kray
J. Org. Chem. 38, 87 (1973)
- 40) J.L. Speier, Jr.
J. Amer. Chem. Soc. 73, 824 (1951)
- 41) L.H. Sommer, G.M. Goldberg, E.Dofman, F.C. Whitmore
J. Org. Chem. 68, 1083 (1946)
- 42) L.H. Sommer, D.L. Bailey, F.C. Whitmore
J. Org. Chem. 70, 2869 (1948)
- 43) H. Gilman, D.H. Miles, L.O. Moore, C.W. Gerow
J. Org. Chem. 24, 219 (1959)
- 44) J.G. Noltes, G.J.M. van der Kerk
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 81, 41 (1962)
- 45) A.J. Keusink, J.G. Noltes, H.A. Bussing, G.J.M.
van der Kerk
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 83, 1036 (1964)
- 46) A.J. Keusink, W. Drenth, J.G. Noltes, G.J.M. van der Kerk
Tetrahedron Lett. 1263 (1967)
- 47) H. Taniguchi, I.M. Mathai, S.I. Miller
Tetrahedron 22, 867 (1966)
- 48) D.A. Ben Efraim, F. Sondheimer
Tetrahedron 25, 2823 (1969)
- 49) G. Casnati, A. Quilico, A. Ricca, P. Vita Finzi
Gazz. Chim. Ital. 95, 1064 (1966)

- 50) F. Serratosa
Tetrahedron Lett. 16, 895 (1964)
- 51) E.H. Braye, W. Hübel
Chem.&Ind. (London) 1250 (1959)
- 52) E.H. Braye, W. Hübel, I. Caplier
J. Amer. Chem. Soc. 83, 4406 (1961)
- 53) V.M. Vdovin, N.S. Nametkin, K.S. Puščevaya, A.V. Topčiev
Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. 274 (1963)
- 54) N.S. Nametkin, V.M. Vdovin, K.S. Puščevaya, A.N. Egoročkin
Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. 2530 (1967)
- 55) K. Rühlmann, V. Hagen, K. Schiller
Z. Chem. 7, 353 (1967)
- 56) V. Hagen, K. Rühlmann
Z. Chem. 9, 309 (1969)
- 57) L.I. Smith, H.H. Hoehn
J. Amer. Chem. Soc. 63, 1184 (1941)
- 58) G. Märkl, P.L. Merz
Tetrahedron Lett. 17, 1303 (1971)
- 59) W.H. Atwell, D.R. Weyenberg
J. Amer. Chem. Soc. 90, 3438 (1968)
- 60) Y.N. Tang, G.P. Gennaro, Y.Y. Su
J. Amer. Chem. Soc. 94, 4355 (1972)
- 61) E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova, S.A. Bashkirova
Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 205, 868 (1972)
- 62) G.P. Gennaro, Y.Y. Su, O.F. Zeck, S.H. Daniel
Y.-N. Tang
Chem. Commun. 637 (1973)

- 63) P.P. Gaspar, R.-J. Hwang, W.C. Eckelman
Chem. Commun. 242 (1974)
- 64) O.F. Zeck, Y.Y. Su, G.P. Gennaro, Y.-N. Tang
J. Amer. Chem. Soc. 96, 5967 (1974)
- 65) P.P. Gaspar, R.-J. Hwang
J. Amer. Chem. Soc. 96, 6198 (1974)
- 66) M.E. Childs, W.P. Weber
Tetrahedron Lett. 4033 (1974)
- 67) R.L. Jenkins, R.A. Kedrowski, L.E. Elliott,
D.C. Tappen, M.A. Ring
J. Organomet. Chem. 86, 347 (1975)
- 68) M. Ishikawa, F. Chi, M. Kumada
J. Organomet. Chem. 86, C 23 (1975)
- 69) R. Maruca, R. Fischer, L. Roseman, A. Gehring
J. Organomet. Chem. 49, 139 (1973)
- 70) R.-J. Hwang, R.T. Conlin, P.P. Gaspar
J. Organomet. Chem. 94, C 38 (1975)
- 71) R.J. Ellis, H.M. Frey
J. Chem. Soc. A, 553 (1966)
- 72) R.S. Cooke, U.H. Andrews
J. Org. Chem. 38, 2725 (1973)
- 73) M. Ishikawa, M. Kumada
J. Organomet. Chem. 81, C 3 (1974)
- 74) R.L. Lambert, Jr., D. Seyferth
J. Amer. Chem. Soc. 94, 9246 (1972)
- 75) D. Seyferth, C.K. Haas, D.C. Annarelli
J. Organomet. Chem. 56, C 7 (1973)

- 76) Y. Nakadaira, S. Kanouchi, H. Sakurai
J. Amer. Chem. Soc. 96, 5623 (1974)
- 77) R. Balasubramanian, M.V. George
J. Organomet. Chem. 85, 131 (1975)
- 78) M. Jones, Jr., A.M. Harrison, K.R. Rettig
J. Amer. Chem. Soc. 91, 7462 (1969)
- 79) T.E. Berdick, R.H. Levin, A.D. Wolf, M. Jones, Jr.
J. Amer. Chem. Soc. 95, 5087 (1973)
- 80) V.V. Kane, A.D. Wolf, M. Jones, Jr.
J. Amer. Chem. Soc. 96, 2643 (1974)
- 81) E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova, S.A. Bashkirova
A.V. Kisin, F.M. Smirnova, V.A. Mironov
Zh. Obshch. Khim. 44, 226 (1974)
- 82) W. von E. Doering, C.H. DePuy
J. Amer. Chem. Soc. 75, 5955 (1953)
- 83) A. Fish
Quart. Rev. 18, 243 (1964)
- 84) M.J.S. Dewar, D.H. Lo, C.A. Ramsden
J. Amer. Chem. Soc. 97, 1311 (1975)
- 85) T.Y. Lai
Bull. Chem. Soc. Fr. 53, 1533 (1933)

Lebenslauf

20. August 1948	Geboren in Leverkusen als Sohn des Prokuristen Rolf Löwer und seiner Ehefrau Maria, geb. Strenger
1955 - 1959	Grundschule in Opladen
1959 - 1967	Landrat-Lucas-Schule I in Opladen
Juli 1967	Abitur am math.-naturw. Zweig
WS 1967 - SS 1970	Chemiestudium an der Universität zu Köln
November 1970	Diplomchemiker-Vorexamen in Köln
WS 1970 - SS 1973	Studium an der Ruhr-Universität in Bochum
Juli 1973	Diplomchemiker-Hauptexamen in Bochum
September 1973 - Februar 1976	Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H.C. Marsmann am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II (Prof. Dr. mult. A. Haas) der Ruhr-Uni- versität Bochum

